Hóa học cho những người ham hiểu biết

ERICH GROSSE,
CHRISTIAN WEISSMANTEL

TẬP I

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

HÓA HỌC CHO NHỮNG NGƯỜI HAM HIỂU BIẾT

1987

GIA : 260 đ

HÓA HỌC CHO NHỮNG NGƯỜI HAM HIỂU BIẾT 1987

ERICH GROSSÉ
CHRISTIAN WEISSMANTEL

HÓA HỌC CHO NHỮNG NGƯỜI HAM HIỂU BIẾT

TẬP 1

Người dịch: Nguyễn Quốc Tín

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
Hà Nội — 1987

Nguyên bản tiếng Đức:

CHEMIE SELBST ERLEBT

Urania — Verlag

Leipzig — Jena — Berlin, 1974

Dịch theo bản tiếng Nga:

ХИМИЯ ДЛЯ ЛЮБОЗНАТЕЛЬНЫХ

Э. Гроссе, Х. Вайсмантель

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»

ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ 1978.

LỜI NHÀ XUẤT BẢN

Cuốn sách « Hóa học cho những người ham hiểu biết » của hai tác giả người Đức E.Grosse và C.Weissmantel cần thiết cho những bạn trẻ ham hiểu biết đi sâu vào những vấn đề hiện đại của hóa học, tiếp cận với các lĩnh vực hóa học khác nhau.

Để rút ngắn được thời gian in và phát hành, Nhà xuất bản chúng tôi tách thành hai tập, cắt bớt chương «Công binh xưởng của nhà hóa học trẻ tuổi» và một vài mục nhỏ liên quan tới những thực hành, thí nghiệm chưa cấp thiết lắm với điều kiện Việt Nam.

Chúng tôi thành thực xin lỗi tác giả và bạn đọc.

Trân trọng giới thiệu cùng bạn đọc.

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

EM MUỐN TRỞ THÀNH NHÀ HÓA HỌC

— Em muốn trở thành nhà hóa học!

Cậu học sinh trung học Iustus Libic (sinh năm 1803) đã trả lời như vậy khi ông hiệu trưởng Trường trung học Darmstad hỏi về việc lựa chọn nghề nghiệp tương lai. Câu trả lời ấy đã làm cho những người có mặt trong buổi tọa đàm giữa thầy giáo và học sinh phải phì cười. Thì ra, vào đầu thế kỷ trước ở Đức cũng như ở đa số các nước khác, đó quả thực chưa phải là một nghề. Người ta chỉ coi hóa học là phần thực dụng của khoa học tự nhiên, và mặc dù đã đưa ra những giả thuyết về vật chất, người ta thường vẫn chưa làm cho thực nghiệm có được cái ý nghĩa cần thiết của nó.

Nhưng từ ngày học trung học, Libic đã quan tâm đến hóa học thực nghiệm. Sự say mê lạ lùng những thí nghiệm hóa học đã giúp cậu trong công tác nghiên cứu sau này. Mới 21 tuổi, Libic đã trở thành giáo sư ở Ghixen, và tổ chức ra một trường hóa học duy nhất kiểu đó, thu hút những môn đồ trẻ tuổi của môn khoa học này từ khắp các nước. Trường đó được coi là mẫu mực cho các trường chuyên môn hiện đại. Cách giảng dạy mới mẻ ở chỗ sinh viên phải lưu ý rất nhiều đến thực nghiệm. Chính nhờ có Libic mà trọng tâm của các khóa trình hóa học đã chuyển từ giảng đường vào phòng thí nghiệm.

Ngày nay, ý muốn trở thành một nhà hóa học chẳng làm ai phì cười nữa. Công nghiệp hóa chất luôn luôn cần đến những người có kiến thức rộng và kỹ năng thực hành kết hợp với lòng yêu thích môn hóa học.

Quyển sách này cần thiết, giúp các nhà hóa học trẻ tuổi đi sâu vào những vấn đề hiện đại của hóa học. Những thí nghiệm

được xem xét ở đây phần lớn rút ra từ thực tế. Chúng tôi cố gắng tái hiện các quá trình phức tạp của công nghệ hóa học bằng cách dùng những cách diễn tả đơn giản.

Ai đã từng có dịp đi thăm một nhà máy hóa chất, nhìn thấy ở đó những thiết bị khổng lồ, những nồi hơi cao áp, những lò điện và lò lửa, mạng lưới ống dẫn — tất cả những cái đó là hình ảnh của nền sản xuất hóa học hiện đại. Nhưng bất kỳ một quy trình công nghệ hóa chất nào cũng bắt đầu trong phòng thí nghiệm. Một vài chiếc ống nghiệm, ống thủy tinh và bình cầu— đó chính là mô hình hoạt động đầu tiên của các thiết bị công nghệ hiện đại. Tất nhiên, một nhà nghiên cứu hiện đại còn cần cả những dụng cụ phức tạp và đắt tiền: cân phân tích, lò chuyên dụng, máy điều nhiệt, nồi hấp, phổ kỳ, kính hiển vi điện tử. Nhưng khi nhà hóa học thực nghiệm bước vào một lĩnh vực hoàn toàn chưa biết đến thì ông ta không chỉ trông cậy vào các dụng cụ và thiết bị này được mà cần phải đối phó bằng cách dùng các thiết bị không phức tạp và tiến hành các thí nghiệm ngày một mới. Chỉ những người có thể tập hợp những thiết bị hiện có, làm từng thí nghiệm với lòng kiên trì không hề giảm sút, vượt qua những thất bại chờ đón bất cứ một nhà thực nghiệm nào mới có thể trở thành một nhà hóa học giỏi.

Những thí nghiệm được mô tả ở đây không dùng các chất độc nguy hiểm, nhưng điều đó không có nghĩa là các hóa chất hướng dẫn trong sách hoàn toàn không độc hại. Trong hóa học, người ta thường dùng các thuốc thử không thể thay thế được, chẳng hạn như một số axit và kiềm. *Trước khi bắt tay vào thực nghiệm, cần phải nghiên cứu cẩn thận chương trước* đó nói về cách sử dụng các hóa chất và dụng cụ nào đó. Tất nhiên, nhờ sách hướng dẫn, có thể tiến hành nhiều thí

nghiệm, nhưng điều cực kỳ quan trọng là phải chuẩn bị chu đáo, xem xét cẩn thận các thiết bị và quan sát chăm chú diễn biến của quá trình. Những chuẩn bị ban đầu, phác thảo các thiết bị, tất cả những quan sát và kết quả thí nghiệm nhất thiết phải ghi vào sổ thực nghiệm.

Trước đây, các bậc phụ huynh thường phản đối và cho rằng các thí nghiệm hóa học là trò đùa dại dột có hại cho sức khỏe. Để tránh được những nguy hiểm, cần phải tuân thủ tất cả các biện pháp phòng ngừa đã chỉ dẫn, không làm thí nghiệm với các chất nguy hiểm mà tự mình phải gánh lấy hậu quả. Trong bất cứ trường hợp nào cũng không được cẩu thả — dù đó là thí nghiệm hóa học hay đi lại ngoài đường phố hoặc chơi thể thao.

Chúng tôi hy vọng rằng trước hết bạn đọc của chúng tôi nghiên cứu kỹ càng giáo trình hóa học ở nhà trường. Thực nghiệm là cần thiết để củng cố lại phần thực hành và phát triển một cách sáng tạo những kiến thức lý thuyết.

Những thí nghiệm đưa ra tiếp cận với các lĩnh vực hóa học khác nhau. Cho nên quyển sách của chúng tôi không những có ích đối với các nhà hóa học tương lai, mà cả với những học sinh muốn trở thành nhà xây dựng, luyện kim, nông học, dệt vải... Vai trò của hóa học trong những lĩnh vực khác nhau của kỹ thuật và nông nghiệp ngày càng tăng, trong đó bao gồm quá trình hóa học nền kinh tế quốc dân. Thiếu các chất và các vật liệu hóa học, không thể tăng được công suất của máy móc và các phương tiện vận tải, mở rộng sản xuất các vật tiêu dùng và tăng năng suất lao động. Công nghiệp hóa dược sản xuất ra các thứ thuốc khác nhau, bảo vệ sức khỏe và kéo dài cuộc sống của con người.

Hiện nay trong công nghiệp hóa chất của Cộng hòa dân chủ Đức, tại các liên hợp như Loina, Svedt, Skopau, Bitofen, Volfen, Guben và các liên hợp khác có trên 300.000 người đang làm việc.

Việc nhất thể hóa trong khuôn khổ hợp tác xã hội chủ nghĩa rất có lợi đối với sự phát triển tới đây của công nghiệp hóa chất (chẳng hạn dầu mỏ từ Liên Xô theo đường ống dẫn dầu sang CHDC Đức, CHND Ba Lan và Cộng hòa XHCN Tiệp Khắc). Theo chương trình nhất thể hóa kinh tế xã hội chủ nghĩa đã xây dựng nhiều xí nghiệp hóa chất khổng lồ, thí dụ Liên hợp xenlulôza rất lớn ở Đông Xibiri được thiết lập để sản xuất polietilen cao áp, v.v...

Để nâng cao phúc lợi và thỏa mãn hoàn toàn hơn nhu cầu của người lao động, cần phải có những người công nhân, kỹ sư, những nhà bác học có trình độ cao. Tin chắc rằng nhiều người trong số các bạn đọc trẻ tuổi của chúng tôi sẽ tham gia vào việc thực hiện chương trình này.

oOo

I. NƯỚC VÀ KHÔNG KHÍ — NGUYÊN LIỆU RẺ NHẤT

1. NƯỚC — CHẤT SỐ 1

Nước ở hầu hết mọi nơi trên Trái Đất. 70% diện tích Trái Đất là đại dương. Trên 1,5 nghìn tỷ tấn nước chứa trong cái bể khổng lồ này. Dưới ảnh hưởng của sức nóng mặt trời, một phần nước biển bị bay hơi liên tục và hơi nước tạo thành bốc lên không khí. Nếu không khí chứa hơi nước bị lạnh đi thì sẽ tách ra những hạt nước cực kỳ nhỏ bé. Mây gồm những hạt này bị gió thổi từ biển vào đất liền. Trong những điều kiện nhất định, các hạt nhỏ tập hợp thành những hạt lớn hơn, rồi mưa, tuyết và mưa đá rơi xuống mặt đất. Đất thấm lượng nước này, thu góp chúng lại thành nước ngầm. Lượng nước dư được chảy lên mặt đất thành mạch nước, hợp thành suối, đổ vào những con sông nhỏ và lớn. Sông lại mang nước ra biển và cứ thế thực hiện một vòng tuần hoàn của nước trong thiên nhiên.

Nếu như không có vòng tuần hoàn của nước, Trái Đất sẽ có bộ mặt hoàn toàn khác. Cấu tạo hiện nay của núi đồi và thung lũng, bờ biển và những nơi cách xa biển — tất cả đều hình thành dưới ảnh hưởng tác động cơ học và hóa học của nước.

Không có nước thì cũng không có sự sống trên Trái Đất. Tất cả mọi sinh vật đều cần nước. Nước đồng thời là thành phần quan trọng nhất của thực vật và động vật. 65% cơ thể của chúng ta là nước. Ở một số loài sứa hàm lượng nước lên tới 99%. Nếu

như đột nhiên nước biển hết khỏi bề mặt Trái Đất thì nó sẽ biến thành một bãi sa mạc chết chóc.

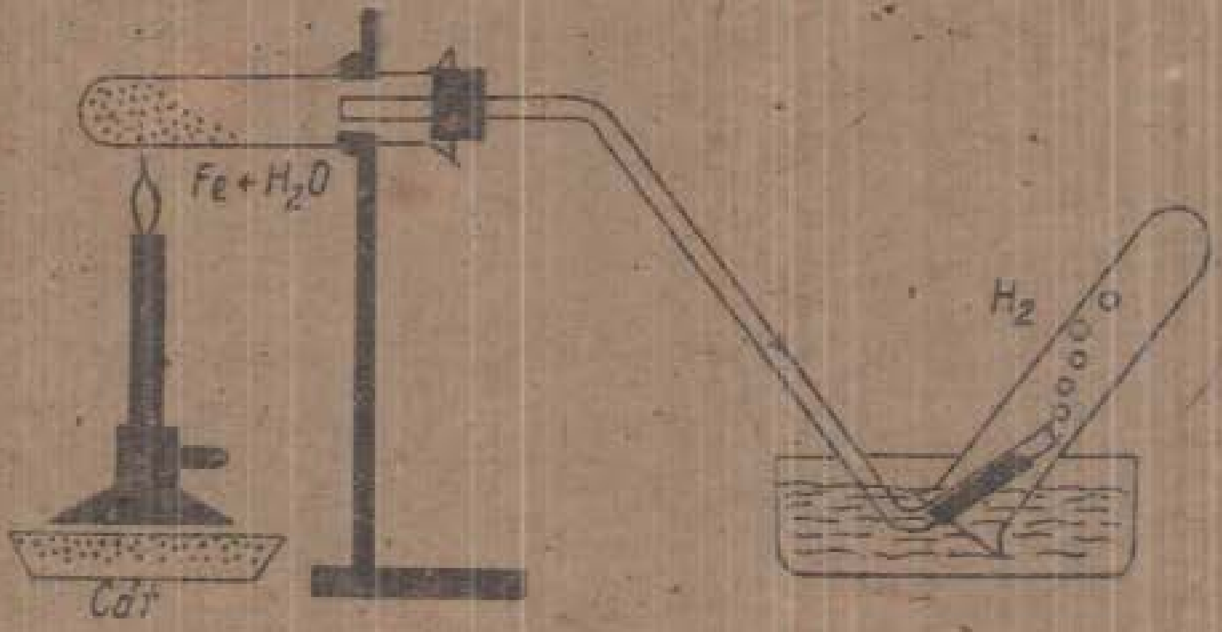
Thí nghiệm với nước

Ai đã học vài giờ hóa học thì cũng biết rằng nước là một hợp chất hóa học. Công thức hóa học của nó là H_2O thì mọi người đều biết cả rồi. Nước gồm hai nguyên tố: hidrô và oxi. Nhưng tất cả chúng ta muốn làm thí nghiệm cơ mà! Chúng ta hãy thử phân hủy hợp chất « nước » thành các hợp phần và sau đó lại « chế tạo » lại hợp chất này.

Chúng tôi xin báo trước: giải quyết nhiệm vụ ấy không dễ đâu vì nước là một hợp chất rất bền. Để tách nguyên tử hidro khỏi nguyên tử oxi, cần những phương tiện phụ trợ rất mạnh, và ngược lại, hidro kết hợp với oxi lại dễ dàng, và cực kỳ mãnh liệt. Trong trường hợp đó, người ta viện đến câu châm ngôn (thường không đúng): ở đâu có hóa học thì ở đấy có ánh sáng chói lòa và tiếng nổ ầm ĩ.

Phân hủy nước

Ta hãy đổ bột sắt (có thể lấy mạt sắt mịn) vào một ống nghiệm bằng thủy tinh chịu nhiệt, thành lớp dày 2 — 3cm. Sau đó thêm 0,5ml nước thành từng giọt. Bột sắt sẽ thấm nước. Đổ vào hỗn hợp ẩm này một lớp bột sắt khô nữa dày khoảng 3cm. Đậy ống nghiệm bằng nút cao su và cho qua nút ống thủy tinh uốn cong, tiết diện trong 3 — 6mm. Để phía trong của nút khỏi bị đốt nóng nhiều, ta lót tấm amian, bông amian hoặc bông thủy tinh. Sau đó, kẹp ống nghiệm lên giá đỡ, hoặc dùng kẹp giữ ống nghiệm ở trạng thái nằm ngang, như trên hình vẽ. Nhúng ống dẫn khí vào nước và ở cuối ống này, úp ngược một ống nghiệm chứa đầy nước. Dụng cụ như vậy để thu các khí được gọi là *bình khí nén*.



Để thí nghiệm thành công, cần đun nóng thật mạnh bột sắt, bắt đầu từ cuối ống nghiệm. Muốn vậy, phải dùng đèn khí Bunsen mạnh. Khi áp suất khí không quá nhỏ, cần tăng đến mức tối đa lượng không khí vào, sao cho ngọn lửa xòe ra tới chóp trong và phần « không phát sáng » bên ngoài. Nhưng không được để ngọn lửa lọt qua (nhận thấy được qua tiếng rít nhỏ), vì trong trường hợp này sự cháy bắt đầu từ bên trong ngọn đèn và đèn bị nóng lên rất mạnh. Sau khi đóng lỗ dẫn khí, cần tắt ngay đèn, rồi lại đốt lại khi đã hạn chế lượng không khí vào từ trước.

Đặt đèn dưới ống nghiệm, sao cho mép ngoài nóng nhất của phần không phát sáng của ngọn lửa bao lấy ống nghiệm. Đầu tiên khi ống nghiệm còn chưa nóng đỏ lên, chúng ta sẽ đun nóng phần hơi cao hơn cột bột sắt khô. Sau đó đưa dần ngọn lửa vào vùng bột sắt khô.

Lớp ẩm bị đốt nóng. Nước bay hơi và hơi nước tác dụng với bột sắt nóng. Lúc đó, sắt sẽ chiếm oxi của nước và giải phóng hidro. Hidro đi qua ống thủy tinh tạo thành các bọt trong bộ phận thu khí, và được tập trung trong ống nghiệm chứa

đầy nước. Quá trình ấy xảy ra nhanh đến nỗi chúng ta không kịp làm đầy ống nghiệm thứ hai. Cần phải đóng ống nghiệm đã đầy khí ngay ở dưới nước bằng nút và chỉ sau đó mới lấy ra khỏi bình khí nén.

Nếu các bọt khí ấy không tạo thành nữa, ta ngừng đun nóng và đốt hidro sinh ra. Muốn vậy, bịt miệng ống nghiệm, lật ngược, rồi đưa miệng ống nghiệm vào ngọn lửa. Khí sẽ cháy nhanh. Ta nhìn thấy ngọn lửa xanh, nghe thấy tiếng rít và có thể cả tiếng nổ mạnh. Nếu nổ, có nghĩa là trong ống hidro không sạch mà lẫn không khí. Không khí có thể lọt vào khi đẩy nó ra khỏi dụng cụ thí nghiệm lúc bắt đầu thí nghiệm hoặc khi dùng ống nghiệm không đạt chất lượng. Trong bất kỳ trường hợp nào, để khỏi bị thương vì mảnh vụn, nếu bị nổ, trước khi đốt khí nên quấn vải ẩm quanh ống nghiệm.

Sắt dễ dàng kết hợp với oxi cho nên nó có thể đẩy hidro ra khỏi nước. Ở nhiệt độ phòng, quá trình này xảy ra rất chậm, ngược lại ở nhiệt độ bị nung đỏ, phản ứng rất mãnh liệt. Hidro cháy khi gặp lửa. Lúc đó, nó kết hợp với oxi của không khí và lại tạo thành nước. Nếu như ngay từ lúc đầu hidro không bị trộn lẫn với oxi hoặc không khí, thì sự cháy xảy ra êm dịu. Chính hỗn hợp hidro với không khí hoặc với oxi tinh khiết sẽ nổ. Hỗn hợp ấy gọi là *khí nổ* và thí nghiệm trong ống nghiệm nói trên gọi là *thử nghiệm khí nổ*. Nếu như chúng ta làm việc với hidro thì trước khi làm thí nghiệm cần phải dùng cách thử này để khẳng định hidro không chứa không khí.

Xuất phát từ thí nghiệm đầu tiên ta có thể đưa ra công thức chung phân hủy hợp chất hóa học: *muốn giải phóng cấu tử A khỏi hợp chất AB cần đưa vào phản ứng với nó một chất C kết hợp với B dễ hơn A.* Sắt có khuynh hướng tạo thành hợp

chất với xoi mạnh hơn so với hidro, cho nên nó đẩy được hidro ra khỏi nước. Những kim loại khác như kẽm, nhôm, magie và natri cũng có khả năng này. Các kim loại như vậy gọi là kim loại *hoạt động*, trong khi đó các kim loại *không hoạt động* như đồng, bạc, vàng và platin không phân hủy được nước (1). Dựa vào khả năng kết hợp với oxi, có thể sắp xếp các kim loại thành dãy bắt đầu từ kim loại quý nhất là vàng và kết thúc bằng các kim loại kiềm có khả năng phản ứng lớn nhất là natri, kali, v.v. Trong hóa học, khả năng kết hợp với một nguyên tố gọi là *ái lực*. Vàng có ái lực yếu và natri có ái lực rất mạnh với oxi. Những kim loại mà ái lực của nó với oxi lớn hơn ái lực với hidro thì có thể đẩy hidro ra khỏi nước.

Magie — nguyên tố hoạt động nhưng lại được bảo vệ

Những kim loại không quý, như natri hoặc kali phản ứng mạnh mẽ với nước, tạo thành bazơ. Ngay ở nhiệt độ phòng, magie cũng có thể phân hủy nước :

$$2Mg + H_2O \rightarrow 2Mg(OH)_2 + {}_2H_2\uparrow$$

Nhưng magie hidroxit tạo thành hòa tan trong nước rất kém. Nó ở lại trên kim loại dưới dạng một lớp màng rất mỏng, ngăn cản sự hòa tan tiếp theo. Nhờ sự hãm phản ứng lại như

(1) Tất cả những điều này nằm trong các điều kiện xác định. Thực vậy, ở nhiệt độ thường, sắt không kết hợp được với nước nhanh như trong thí nghiệm vừa mô tả. Trong khi đó ngay nước lỏng cũng tác dụng được với natri mà không cần đun nóng.

Dãy kim loại nói trên có thể được thiết lập rất chặt chẽ nếu như xác định tương đối rõ các điều kiện. Chính bằng cách đó người ta đã xây dựng nên *dãy điện thế* mà ta sẽ nói sau này.

thể mà nhiều kim loại không hòa tan trong nước. Tuy nhiên, nếu đun sôi vài phút một chút bột magie với 5 ml nước trong bình cầu cùng với mấy giọt dung dịch phenolphtalein trong rượu thì chất lỏng bị nhuộm thành màu đỏ. Một lượng vô cùng nhỏ bé magie hidroxit (0,1 mg/l) cũng đủ để chất chỉ thị cho thấy phản ứng kiềm. Thí nghiệm nhỏ này cho ta hình dụng được độ nhạy cao của nhiều phản ứng hóa học.

Bây giờ cần xác định hidro thu được trong phản ứng phân hủy nước bằng magie. Vì trong nước tinh khiết, sự phân hủy thực tế bị ngừng lại do tạo thành một lớp bảo vệ nên phải lưu ý đến việc phá hủy liên tục lớp hidroxit này. Muốn vậy chúng ta dùng các chất phụ gia. Ta sẽ đạt được hiệu quả mong muốn nhờ một lượng rất nhỏ axit hoặc muối như sắt (III) clorua hoặc magie clorua. Bỏ vào các ống nghiệm lớn vài mẩu magie, hoặc ít bột magie hoặc mảnh vụn của một băng magie. Ống nghiệm đầu tiên được đổ đầy bằng nước lấy từ vòi, ống thứ hai — nước có thêm một chút axit hoặc dấm, ống thứ ba — dung dịch loãng của sắt (III) clorua hoặc muối ăn. Trong nước chứa axit và trong dung dịch muối hình thành các bọt khí và magie hòa tan mãnh liệt. Nếu đổ đầy nước vào một ống nghiệm hẹp lật ngược và úp vào ống nghiệm lớn thì sẽ thu được khí tách ra. Từ nước chứa axit ta thu được một lượng khí tương đương với khi tiến hành thử khí nổ.

Sự tạo thành một lớp bề mặt trơ gọi là sự thụ động hóa. Nếu như không có hiện tượng này thì crôm, nhôm và nhiều kim loại khác bị oxi của không khí hoặc hơi nước phân hủy trong một thời gian rất ngắn.

Sự phân hủy điện phân nước

Để phân hủy nước bằng dòng điện, người ta thường dùng dụng cụ Hoffman. Ai không có sẵn dụng cụ này, có thể tự tạo

ra một dụng cụ tương tự. Lấy một đoạn ống thủy tinh lớn (chẳng hạn một cốc thí nghiệm hoặc một chiếc lọ miệng rộng không có đáy. Để cắt bỏ phần đáy lọ, làm như hướng dẫn ở chương 8 sau đó làm nóng chảy phần cạnh sắc trên ngọn lửa đèn Bunsen). Đậy thật chặt lỗ ống hoặc cổ lọ bằng một nút cao su. Khoan trên nút hai lỗ, cách nhau không quá gần ; đặt hai lõi than làm điện cực vào trong những lỗ đó. Những lõi này có thể mua hoặc lấy từ cọc than của pin đèn. Trước khi dùng, phải làm sạch lõi than bằng cách đun sôi lâu trong nước. Nối dây dẫn làm từ dây điện bằng đồng có vỏ bọc với đầu dưới của lõi than. Tốt hơn hết là kiếm ở hiệu bán đồ điện những chiếc kẹp thích hợp và hàn liền vào đó đầu dây dẫn đã làm sạch. Bần cùng lắm, ta lấy dây điện quấn quanh lõi than. Cần phải tẩy sạch lớp sơn cách điện phủ dây dẫn và số vòng quấn phải đủ lớn. Chúng ta nối các dây dẫn với một chiếc pin hoặc tốt hơn, với một ắc qui chì. Nếu có điện trở biến thiên một vài ôm thì lắp nó vào mạch. Khi đó tốc độ điện phân sẽ được điều chỉnh dễ dàng.

Đổ nước vào khoảng 2/3 bình điện phân và thêm vào đó một chút axit sunfuric loãng. Nước tinh khiết dẫn điện rất tồi. Một lượng axit không đáng kể cũng làm độ dẫn điện tăng lên nhiều. Nồng độ axit sunfuric tốt nhất là 2 — 4%. Cẩn thận — đừng để axit sunfuric, kể cả axit loãng dây vào da. Phải luôn luôn ghi nhớ: *khi pha axit, cần phải đổ rất chậm axit vào nước; không bao giờ được làm ngược lại: đổ nước vào axit.*

Việc chuẩn bị đã xong. Bây giờ chúng ta đóng mạch điện. Chất khí tách ra ở cả hai điện cực: ở cực dương (anot) yếu hơn và ở cực âm (catot) mạnh hơn. Thu lấy chất khí để nghiên cứu chúng. Muốn thế ta đặt úp các ống nghiệm đầy nước lên điện cực. Có điều đừng để chúng đứng trên nút cao su mà dòng điện bị ngắt.

Trong cả hai ống nghiệm, ta đều thu được chất khí. Trong trường hợp lý tưởng thì thể tích khí tạo thành ở anot bằng nửa thể tích khí ở catot. Chính oxi được tách ra ở anot, còn hidro được tách ra catot. Vì công thức của nước là H_2O nên cứ mỗi nguyên tử oxi ứng với hai nguyên tử hidro và khi phân hủy nước, số nguyên tử hidro tạo thành cần phải gấp đôi số nguyên tử oxi. Mặt khác, chương trình phổ thông cho chúng ta biết rằng số phân tử bằng nhau luôn luôn được chứa trong các thể tích khí bằng nhau (định luật Avogadro), mà phân tử hidro cũng như phân tử oxi đều chứa hai nguyên tử của nguyên tố.

Mặc dù lý thuyết thì đúng, nhưng chúng ta sẽ hơi thất vọng khi so sánh các thể tích khí thu được. Oxi sẽ nhỏ, vì một phần oxi kết hợp với cacbon của điện cực. Muốn nghiên cứu chính xác, cần phải dùng điện cực bằng kim loại quý (tốt nhất là bạch kim).

Thí nghiệm với các chất khí

Nếu khi điện phân sử dụng một dòng điện tương đối mạnh (thí dụ ăcquy) thì có thể thu được cả hai chất khí với lượng lớn và dùng chúng làm các thí nghiệm đơn giản.

Ta tiến hành thử khí nổ trong ống nghiệm đầy hidro. Nói chung nó cho kết quả âm và khí hidro nguyên chất thu được cháy nhẹ nhàng. Thực ra phản ứng cũng có thể là dương tính nếu hidro bị lẫn với oxi hòa tan trong nước của ống khí nén. Điều này sẽ xảy ra khi cầm các ống nghiệm không cẩn thận hoặc thông thường hơn khi các điện cực quá gần nhau. Dễ dàng phát hiện được oxi nhờ một que đóm cháy âm ỉ. Ta hãy đốt một que đóm, để cháy một lúc trong không khí rồi thổi tắt ngọn lửa, và đưa phần than cháy âm ỉ ấy vào ống nghiệm chứa oxi.

Chúng ta sẽ thấy tàn lửa cháy bùng lên. Tiếp tục theo dõi cho tới khi trong các ống nghiệm vẫn còn khí.

Nhờ thiết bị điện phân chúng ta có thể thu được *khí nổ* nguyên chất và làm nó nổ. Muốn vậy chúng ta đặt đồng thời trên cả hai điện cực một chiếc cốc thành dày đựng đầy nước. Trong quá trình điện phân, trong cốc sẽ thu được hỗn hợp oxi và hidro. Khi cốc bắt đầu đầy, cẩn thận đưa miệng cốc qua lỗ ở phía dưới vào ngọn lửa đèn Bunsen. Một tiếng nổ mạnh phát ra và nước đọng trên thành cốc. Do phản ứng kết hợp chúng ta đã thu được nước từ hai nguyên tố riêng biệt.

Khi thực hiện thí nghiệm này luôn luôn phải mang kính bảo hiểm. Để tránh trường hợp rủi ro, phải có một chuyên gia hiểu biết hướng dẫn trước khi làm thí nghiệm. Ngoài ra, chỉ nên điều chế một lượng nhỏ hỗn hợp khí; bằng cách dùng cốc có dung tích cùng lắm là 25 ml. Cần quấn quanh cốc một lớp vải dày, ẩm để khỏi bị thương nếu cốc bị nổ. Còn điều này nữa: trước khi đốt hỗn hợp, để phòng ngừa, nên há mồm để bảo vệ màng nhĩ. Cũng cần nhớ rằng việc điều chế hidro bằng phương pháp điện phân thường kèm theo sự nổ. Đó là vì khí nổ tự bốc cháy dưới tác dụng của tia lửa điện hoặc các tạp chất có tác dụng xúc tác. Vì nguyên nhân đó chỉ có thể điều chế một lượng nhỏ chất khí và trong khi thí nghiệm phải đứng ở một khoảng cách đủ lớn.

Nước trong các tinh thể

Các hóa chất được coi là đặc biệt tinh khiết, nếu chúng là các tinh thể đồng nhất, tương đối lớn và tạo hình những tinh thể đẹp. Những chất bẩn nói chung không tạo thành tinh thể hoặc tinh thể nhỏ và hình dạng không chuẩn. Tất nhiên điều đó

không có nghĩa là chất nào không kết tinh cũng là chất bẩn. Mà chính những tinh thể lớn nhất và đẹp nhất lại thường chứa *nước kết tinh*, chúng liên kết trong tinh thể và rất khó tách ra; khi tách, tinh thể bị phá hủy. Các nhà hóa học không xếp nước kết tinh vào các tạp chất bẩn. Tuy nhiên, trong tất cả các thí nghiệm, nếu chúng ta muốn thu được những kết quả đúng đắn về mặt định lượng, cần phải xét đến sự có mặt của nước kết tinh trong chất rắn. Thí dụ tinh thể đồng sunfat màu xanh (đồng (II) sunfat) chứa 30% nước, còn chất gọi là sôđa khan (natri cacbonat) cũng chứa đến 60% nước. Do đó trong 100g đồng sunfat tinh thể chỉ chứa 64g muối khan, và khi mua 1kg sôđa khan, chúng ta phải mua một lượng nước nhiều hơn chính sôđa đến hai lần.

Phát hiện nước kết tinh

Cho một ít muối (trên đầu mũi dao) vào ống nghiệm chịu nhiệt, sấy khô và đốt nóng, lúc đầu yếu sau mạnh dần trên ngọn lửa đèn Bunsen. Chẳng hạn như muối đồng sunfat, natri cacbonat, magie clorua, natri clorua (muối ăn) và các muối khác. Trong đa số trường hợp, các tinh thể bị nứt vỡ và ở phần trên còn lạnh của ống nghiệm xuất hiện những giọt nước. Trong số những muối nói trên, chỉ riêng muối ăn tinh khiết không chứa nước kết tinh. Sau khi đun nóng, còn lại muối đồng sunfat khan kết tủa trắng. Màu xanh da trời biến mất hoàn toàn, cùng với sự ra đi của nước kết tinh. Các muối của Coban kết hợp với nước kết tinh, sẽ thay đổi màu sắc từ xanh da trời sang đỏ. Chúng ta có thể thấy được điều này với một số tinh thể của coban (II) clorua — lúc đầu đun nóng muối trong ống nghiệm, sau đó để ra ngoài không khí ẩm.

Nước hấp thụ

Trong phân tử nước, các liên kết đi từ trung tâm nguyên tử oxi đến hai nguyên tử hidro tạo thành một góc khoảng 104°.

Như đã biết, các nguyên tử trong hợp chất có khuynh hướng tạo thành các đám mây điện tử đã được làm đầy. Trong trường hợp của chúng ta (với nước) điều đó có nghĩa là cả 2 electron trong liên kết của hidro bị kéo về oxi vì nguyên tố này có độ điện âm lớn hơn. Nhưng ở đây không phải là sự ion hóa hoàn toàn, mà chỉ là sự dịch chuyển trọng tâm của điện tích khi hình thành một hợp chất có đặc trưng ion một phần nào đó. Do vậy, các phân tử nước có tính chất của một lưỡng cực điện với đầu âm ở nguyên tử oxi và đầu dương ở các nguyên tử hidro. Đặc điểm này có ý nghĩa thực tế rất lớn vì nhiều tính chất bất thường của nước so với các chất lỏng khác gây ra do bản chất của lưỡng cực này. Chẳng hạn các phân tử nước dễ dàng tạo ra cấu trúc tứ diện. Cách sắp xếp đó được xúc tiến mạnh ở dưới 40°C, đã giải thích được vì sao nước lại có tỷ trọng nhỏ nhất ở 4°C và mức độ xốp của cấu tạo phân tử nước đá lớn hơn của nước lỏng vào khoảng 10%. Dù áp suất bên ngoài có lớn cũng không ngăn cản được hiện tượng tăng thể tích khi đông đặc — những người lái xe đã bực mình nhận thấy điều đó, khi nhìn vào động cơ hoặc bộ tản nhiệt bị đóng băng. Chúng ta hãy tái hiện lại quá trình này: đổ nước đầy đến mép một chiếc lọ đựng thuốc, đậy chặt bằng nút xoáy và để vào băng hoặc vào tủ làm đá.

Có thể hình dung ra cách kết hợp của các phân tử nước là sự hút các đầu mang điện tích trái dấu của những lưỡng cực. Các nguyên tử hidro kết hợp với hai nguyên tử oxi lớn hơn nhiều bằng liên kết đặc biệt có tính chất ion gọi là *liên kết cầu hidro.* Do đặc tính lưỡng cực của mình, các phân tử nước ở một mức độ đặc biệt, có khả năng hấp thụ (cộng kết) trên bề mặt phân cách. Trong không khí ẩm, đa số các chất rắn bị che phủ bởi một lớp nước hấp phụ đơn phân tử. Nhờ sự cộng kết các phân tử nước

bằng silicat của kim loại kiềm, những lớp màng bề mặt được tạo ra trên thủy tinh, trong đó nước liên kết tương đối bền chắc. Chúng ta hãy thử lại điều này. Cho vào bình cầu đáy tròn một vài tinh thể coban (II) clorua khan và đậy bình bằng một miếng bông. Khi đun nóng trên một tấm lưới bằng dây kim loại trong ngọn lửa đèn Bunsen tới nhiệt độ trên 150°C, thì một lượng lớn nước hấp phụ sẽ được tách ra mà khi lạnh clorua coban (II) sẽ hút vào một phần và màu sắc của nó thay đổi từ xanh da trời sang đỏ. Hiệu quả còn rõ hơn nếu ta cho vào bình cầu một ít thủy tinh nghiền nhỏ hoặc bông thủy tinh. Tiếp tục đun nóng đến nhiệt độ trên 300°C thì nước từ thủy tinh lại tách ra, cho nên phần thủy tinh của thiết bị chân không cao bị đốt nóng đến nhiệt độ chảy mềm.

2. KHÔNG KHÍ — NGUYÊN LIỆU VÔ TẬN

Ngày nay chúng ta đều biết rất rõ bầu khí quyển của Trái Đất có độ dày trên 1000 km. Những quả khinh khí cầu có người hoặc không có người điều khiển, những chiếc máy bay và tên lửa đã được đưa lên độ cao của khoảng không và đã xác định hàm lượng của vi khuẩn, áp suất, tỷ trọng và thành phần của không khí. Và những vệ tinh nhân tạo đã gửi về Trái Đất những kết quả đo lường chính xác.

Ai có quả địa cầu đường kính 35cm có thể hình dung ra một lớp dày 2cm bao quanh quả địa cầu đó và bằng cách đó, sẽ có khái niệm về độ dày của khí quyển. Bầu khí quyển của hành tinh chúng ta cân nặng $5,1.\ 10^{13}$ mêganiutơn và thể tích của nó trên $4.10^{18}m^3$. Trong không khí chứa những thứ rất quý giá. Các nhà vật lý và hóa học đang nghĩ đến vấn đề sử dụng chúng. Thí dụ Linde đã áp dụng vào kỹ thuật các công trình lý thuyết của Andrus, Faraday, Jun và Thomson, và phát triển những

phương pháp hóa lỏng không khí. Không khí lỏng là nguồn quan trọng nhất để điều chế oxi, nitơ, khí trơ. Haber và Bos đã tìm ra phương pháp liên kết nitơ với hidro. Những điều mà ở thế kỷ trước dường như là ảo tưởng như sản xuất phân bón, axit và các hợp chất hóa học khác từ không khí, thì trong sáu mươi năm qua đã trở thành hiện thực.

Một hỗn hợp thú vị

Cho đến cuối thế kỷ thứ XVIII, người ta vẫn cho rằng không khí chỉ là một đơn chất. Chỉ có Prisli và Lavoaziê nhà nghiên cứu các quá trình cháy mới đi đến kết luận rằng không khí là một hỗn hợp của hai nguyên tố. Hơn một trăm năm sau, Relây và Ramxai đã tìm ra trong không khí những nguyên tố khác nữa : các khí trơ. Không khí khô có thành phần như sau : (theo thể tích) :

Nitơ	78,095 %
Oxi	20,939 %
Đioxit cacbon	0,031 %
Khí trơ	0,935 %
(trong đó agôn là	0,933 %)

Những khí trơ khác chiếm 0,002 %. Trong $1m^3$ không khí có chứa 15 ml neon, 5 ml heli, 1,1 ml kripton, 0,08 ml xenon.

Cho tới nay, người ta vẫn thu hồi heli từ khí thiên nhiên. Một lượng lớn khí không cháy này dùng để bơm vào bóng thám không và khinh khí cầu. Những người thợ lặn làm việc dưới độ sâu thở bằng hỗn hợp oxi và heli. Người ta còn dùng heli để chữa bệnh hen. Các khí trơ khác thu được khi cho không khí lỏng bay hơi phân đoạn nhiều lần. Chẳng hạn neon được cho vào bóng đèn có ánh sáng ban ngày và đèn ống quảng cáo. Khi có dòng điện

đi qua, nó phát ra ánh sáng màu da cam mạnh. Các khí trơ được dùng để cho vào đèn huỳnh quang và đèn đặc biệt có tóc bằng kim loại (thí dụ đèn kripton), thu được như một sản phẩm phụ quý tại mọi xí nghiệp lớn sản xuất khí kỹ thuật bằng cách hóa lỏng không khí.

Người ta thường cung cấp agon trong các bình áp suất đến những nơi tiến hành hàn để tạo ra ở đây bầu khí quyển bảo vệ.

Các thí nghiệm với oxi

Oxi là nguyên tố phổ biến nhất. Như các bạn đã biết bầu khí quyển của chúng ta chứa 21% (thể tích) oxi ; lớp vỏ Trái Đất dày 16 km đã được nghiên cứu, gồm một nửa là oxi, và phần nước — thủy quyển — oxi chiếm đến 89% (trọng lượng) :

Thực vật, động vật và con người cần oxi, vì sự diễn biến bình thường các quá trình sống phụ thuộc vào oxi. Trong công nghiệp và kỹ thuật, nó dùng để oxi hóa. Oxi chứa trong nhiều hợp chất hóa học.

Để thu được oxi tinh khiết cần phải có các chất ban đầu giàu nguyên tố này. Trong số các chất như vậy, có nitrat và clorat, nghĩa là muối của axit nitric và cloric, cũng như các peroxit. Trong kỹ thuật — nơi cần đến hàng nghìn tấn — người ta dùng các nguồn nguyên liệu rất phổ biến là không khí và nước. Thiết bị dùng vào mục đích này rất phức tạp và đắt tiền. Ngược lại trong phòng thí nghiệm, các điều kiện lại khác, vì trong những thí nghiệm của chúng ta, thường chỉ làm việc với thể tích khí nhỏ hơn mililit. Cho nên thiết bị trong phòng thí nghiệm phải rẻ tiền và sử dụng đơn giản. Đối với những lượng nhỏ cần điều chế, dù nguyên liệu ban đầu có giá thành cao cũng không phải là điều quan trọng.

Điều chế oxi bằng các phương pháp đơn giản

Chúng ta hãy kẹp chặt chiếc ống nghiệm bằng thủy tinh chịu nhiệt lên giá và bỏ vào đó 5g diêm tiêu bột kali nitrat KNO_3 hay natri nitrat $NaNO_3$). Đặt dưới ống nghiệm một bát bằng vật liệu chịu lửa, chứa đầy cát, vì trong thí nghiệm này thủy tinh bị nóng chảy, và khối chất đang nóng đó sẽ bị chảy ra. Bởi vậy khi đun nóng chúng ta sẽ phải để đèn đốt ở phía bên cạnh. Khi đun nóng mạnh diêm tiêu, nó sẽ bị nóng chảy và oxi thoát ra (ta phát hiện ra điều này nhờ một que đóm cháy âm ỉ, nó sẽ bùng lên trong ống nghiệm). Khi đó, kali nitrat sẽ chuyển thành kali nitrit KNO_2. Sau đó chúng ta dùng kẹp gắp một cục lưu huỳnh thỏi thả vào khối nóng chảy (không bao giờ được cúi mặt trên ống nghiệm). Lưu huỳnh sẽ bắt lửa và cháy, đồng thời tách ra một lượng nhiệt lớn. Thí nghiệm nên tiến hành khi cửa sổ mở (vì tạo thành các oxit của lưu huỳnh). Giữ lại natri nitrit thu được cho thí nghiệm sau.

Quá trình xảy ra như sau:

$$2\ KNO_3 \xrightarrow{\text{đun nóng}} 2\ KNO_2 + O_2$$

Cũng có thể điều chế được oxi bằng các phương pháp khác.

Kali pecmanganat $KMnO_4$ (muối kali của axit pecmanganic) khi đun nóng sẽ giải phóng oxi và chuyển hóa thành oxit mangan (IV) [1] :

$$4\ KMnO_4 \longrightarrow 4\ MnO_2 + 2\ K_2O + 3\ O_2$$

Từ 10g kali pecmanganat có thể thu được khoảng một lit oxi, có nghĩa cần 2g là đủ cung cấp oxi để làm đầy 5 chiếc ống

---

(1) Phản ứng này đúng hơn là như sau :

$$2KMnO_4 \longrightarrow MnO_2 + K_2MnO_4 + O_2$$

(Chú thích của bản dịch tiếng Nga).

nghiệm có kích thước trung bình. Nếu trong tủ thuốc gia đình không có kali pecmanganat (thuốc tím) thì có thể mua được nó ở bất kỳ hiệu thuốc nào.

Đốt nóng một lượng nhỏ kali pecmanganat trong ống nghiệm chịu nhiệt và thu oxi tách ra vào một ống nghiệm nhờ ống nén khí. Các tinh thể bị nứt vỡ, phân hủy và thông thường thì một chút pecmanganat dạng bụi sẽ bị cuốn cùng với khí. Trong trường hợp này, nước trong ống nén khí và ống dẫn khí bị nhuộm thành màu đỏ. Sau khi làm xong thí nghiệm, chúng ta phải rửa các dụng cụ bằng dung dịch natri tiosunfat (hiposunfit) là chất định hình cho ảnh, đã được axit hóa từ trước bằng axit clohidric loãng.

Cũng có thể thu được một lượng lớn oxi từ peroxit hidro H_2O_2. Ta hãy mua ở hiệu thuốc dung dịch 3%, thường dùng làm chất sát trùng hoặc thuốc để rửa vết thương. Peroxit hidro kém bền. Thậm chí, chỉ để trong không khí nó cũng bị phân hủy thành oxi và nước.

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$$

Có thể tăng nhanh quá trình phân hủy, nếu thêm vào peroxit một chút dioxit mangan MnO_2 (piroluzit), than hoạt tính, bột kim loại, máu (đã đông hoặc tươi), nước bọt. Các chất đó tác dụng như các chất xúc tác.

Chúng ta có thể thấy được điều này nếu cho vào ống nghiệm 1 ml peroxit hidro, cùng với một trong các chất nói trên và xác định sự có mặt của oxi thoát ra nhờ thử bằng que đóm. Nếu thêm một lượng tương đương máu động vật vào một cốc đựng 5 ml dung dịch peroxit hidro 5% thì hỗn hợp sẽ bị sủi bọt mạnh; bọt đông lại và phồng lên do tách oxi.

Chúng ta hãy thử tác dụng xúc tác của dung dịch đồng (II) sunfat 10% có thêm kali hidroxit và không thêm chất này, của dung dịch sắt (II) sunfat, dung dịch sắt (III) clorua (có thêm hoặc không thêm bột sắt), của natri cacbonat, natri clorua và các chất hữu cơ (sữa, đường, lá xanh nghiền nhỏ, v.v.). Lúc này thí nghiệm chúng ta thấy rằng các chất xúc tác khác nhau đã làm tăng nhanh sự phân hủy peroxit hidro.

Các chất xúc tác làm tăng tốc độ phản ứng của quá trình hóa học, trong đó chính chúng không bị tiêu hao. Tóm lại, chúng làm giảm năng lượng hoạt hóa cần thiết để kích thích phản ứng. Nhưng cũng có các chất có tác dụng ngược lại. Người ta gọi chúng là chất xúc tác âm, chất phản xúc tác, chất ổn định hoặc chất ức chế. Chẳng hạn axit phosphoric ngăn cản sự phân hủy của peroxit hidro. Vì vậy, dung dịch peroxit hidro mang bán thường được làm ổn định bằng axit phosphoric hoặc axit uric.

Các chất xúc tác rất cần thiết đối với nhiều quá trình hóa kỹ thuật. Cả trong sinh giới tự nhiên cũng có sự tham gia của các chất gọi là xúc tác sinh học (enzim, men, hocmon) vào nhiều quá trình hóa học. Vì các chất xúc tác không bị dùng trong phản ứng, chúng có thể tác dụng thậm chí với lượng rất nhỏ. Một gam men rennin (men làm đông sữa) cũng đủ để bảo đảm làm đông tụ 400 — 800 kg protein của sữa.

Bề mặt xúc tác có ý nghĩa đặc biệt đến hoạt động của xúc tác. Để tăng bề mặt xúc tác người ta dùng các chất xốp, đầy vết nứt với bề mặt bên trong phát triển, phủ các chất rắn hoặc kim loại lên các chất gọi là chất mang. Thí dụ 100g xúc tác platin trên chất mang chỉ chứa khoảng 200 mg platin; 1g niken rắn có bề mặt 0,8 cm^2, còn 1g bột niken có bề mặt 10 m^2; tương

ứng với tỷ lệ 1 : 100.000 ; 1g đất sét hoạt tính có bề mặt 200 đến 300 m^2 ; còn đối với 1g than hoạt tính, giá trị này lên tới 1000m^2. Trong một số thiết bị, chất xúc tác trị giá vài triệu mác. Chẳng hạn lò xăng tiếp xúc ở Belen cao 18m chứa 9 — 10 tấn xúc tác.

Chúng ta hãy đốt sắt

Ta hãy dùng oxi thu được để làm các thí nghiệm oxi hóa. Cho vào những ống nghiệm chứa đầy oxi một lượng nhỏ các mẫu thử chì, đồng, nhôm, kẽm, thiếc và nghiền thật mịn, sau đó lấy một miếng bông đậy hờ lên ống nghiệm. Khi đốt nóng, kim loại chạy với ngọn lửa sáng rực ; và trong ống nghiệm chỉ còn oxit.

Dây sắt mảnh cũng cháy trong oxi nguyên chất. Hãy cuốn một dây sắt thành hình xoắn ốc, một đầu cắm vào mẩu gỗ có tẩm parafin để cầm. Bỏ thật nhanh dây sắt vào một cốc rộng chứa đầy oxi. Để cốc không bị nứt do các mảnh nóng rơi vào, cần nhấn chìm đáy cốc xuống một lớp cát hoặc nước. Dây sẽ bị cháy với các tia lửa sáng rực bắn tóe ra ; kết quả là tạo thành oxit sắt (II, III), gọi là rỉ sắt :

$$3\,Fe + 2\,O_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$

Oxi là chất khí không màu, không mùi, không vị, hòa tan một phần trong nước ; 1 lít oxi ở 0°C và 760 mm thủy ngân nặng 1,429g. Do đó oxi nặng hơn không khí (1 lít không khí ở cùng điều kiện nặng 1,293g). Oxi tạo thành oxit với hầu hết các kim loại và á kim.

Oxi nguyên tử

Trong thiên nhiên người ta gặp oxi dưới dạng phân tử hai nguyên tử. Oxi nguyên tử O có khả năng oxi hóa cực kỳ mạnh.

Oxi nguyên tử thu được khi phân hủy ozon, mà phân tử chứa 3 nguyên tử oxi:

$$O_3 \rightarrow O_2 + O$$

Nếu như rắc một ít kali pecmanganat nghiền mịn vào chén sứ đựng axit sunfuaric đặc thì sẽ tạo thành ozon (Đeo kính bảo hiểm! Dễ nổ!). Đặt trên miệng chén giấy hồ tinh bột tẩm kali iođua và mảnh giấy quỳ. Từ kali iođua sẽ tách ra iôt, có tác dụng làm giấy tinh bột chuyển thành xanh (phản ứng iot — tinh bột); giấy quỳ trở nên không màu. Cuối cùng, dùng đũa thủy tinh nhúng một ít bông tẩm rượu hoặc dầu thông vào hỗn hợp axit sunfuric và pecmanganat. Bông sẽ vừa cháy vừa nổ.

Ở lớp không khí cao (30 — 45km) — gọi là tầng Ozon + Ozon được tạo thành dưới ảnh hưởng của tia lửa ngoại hoặc khi có giông; còn trong kỹ thuật nó thường được điều chế bằng cách *phóng điện âm* trong máy sinh ozon. Người ta dùng nó để sát trùng và ozon hóa không khí trong các phòng (bệnh viện, phòng làm lạnh) cũng như để làm vô trùng nước uống.

Thí nghiệm với amoniac và axit nitric

Theo phương pháp Haber—Bosh, từ không khí, hơi nước và than nâu (hoặc cốc từ than nâu) hoặc bằng cách hóa khí dầu từ cặn dầu mỏ, người ta thu được hỗn hợp nitơ và hidro. Sau khi tinh chế (tách lưu huỳnh, oxit và dioxit cacbon), trên xúc tác hỗn hợp, ở áp suất 240 kG/cm^2, nhiệt độ 420 — 610°C, hỗn hợp sẽ chuyển thành amoniac:

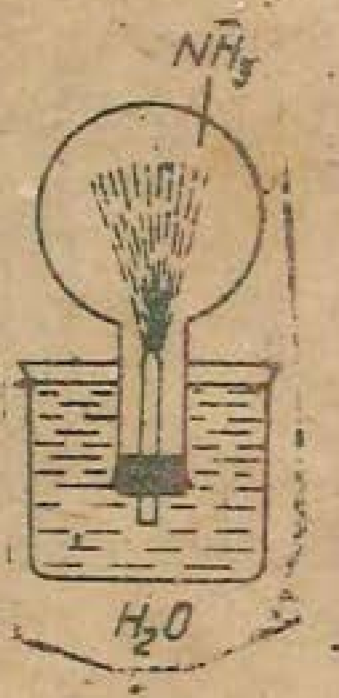
$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 + Q$$

Khi dùng các phế liệu của quá trình chế biến dầu mỏ để tổng hợp sẽ thu được hiệu quả kinh tế lớn nhất.

Vòi phun amoniac

Amoniac là chất khí không màu. Nó kích thích đường hô hấp và nếu nồng độ lớn thì độc. Amoniac nhẹ hơn không khí; 1 lít khí này nặng 0,7709g. Nó hòa tan rất nhiều trong nước; qua thí nghiệm chúng ta sẽ thấy được điều đó.

Từ dung dịch amoniac thương phẩm 25% (hidroxitamôn NH_4OH), khi đun nóng chúng ta tách được amoniac và thu vào một bình cầu đáy tròn khô (bất cứ trường hợp nào cũng không được dùng bình cầu đáy bằng hoặc bình Erlenmayer! Những bình này không chịu được chân không và sẽ bị nổ. Để làm thí nghiệm, dùng phễu dưới của lọ rửa khí cũng tiện). Sau đó, chúng ta đóng bình bằng nút cao su; cho qua nút một ống thủy tinh có đầu thót lại. Đổ đầy nước có pha thêm vài giọt phenolphtalein vào cốc. Nhúng nhiều lần cổ bình vào dung dịch này, để qua ống một vài giọt nước vào trong bình. Vì amoniac có độ hòa tan lớn (một thể tích nước ở 20°C hòa tan 702 thể tích amoniac) một phần lớn khí bị hòa tan. Trong bình bị giảm áp suất và áp suất không khí bên ngoài sẽ đẩy rất mạnh nước từ cốc vào bình. Màu đỏ của chất chỉ thị trong bình chứng tỏ rằng ở đó là môi trường kiềm.



Điều chế axit nitric

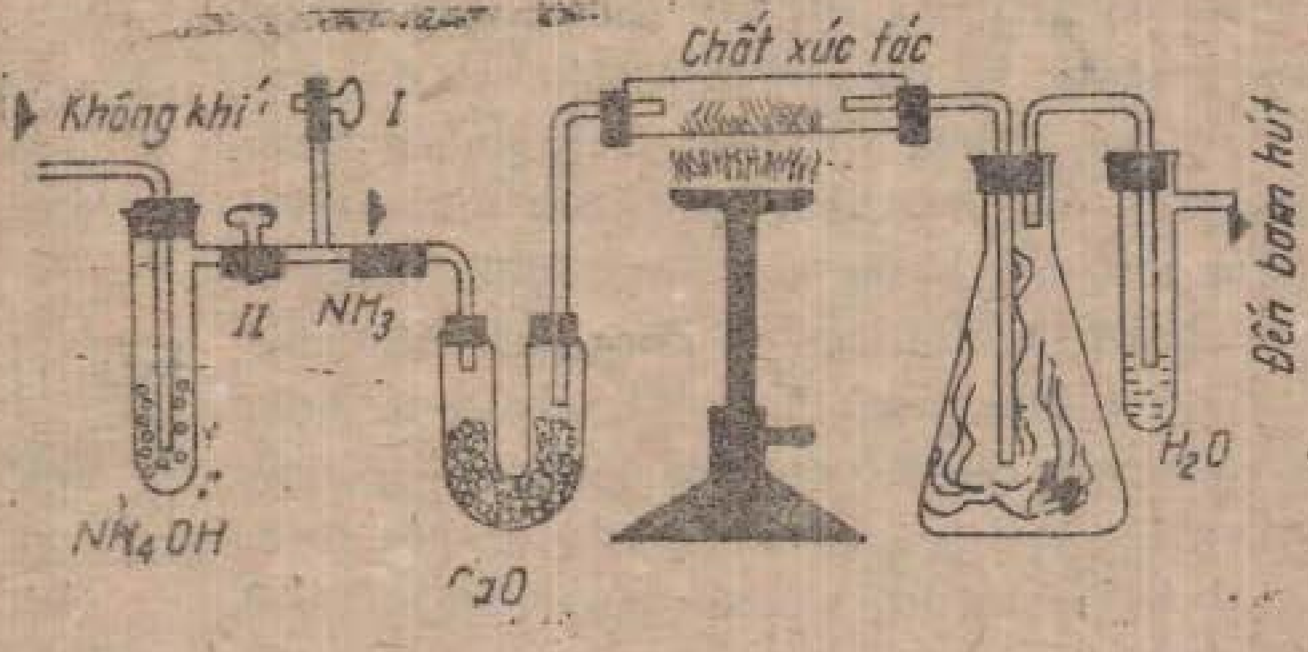
Bằng phản ứng oxi hóa có xúc tác (phương pháp Ostwald) có thể chuyển amoniac thành axit nitric. Tại xí nghiệp hóa chất Bitterfeld, hỗn hợp amoniac và không khí được cho đi qua xúc tác platin-coban với tốc độ lớn. Monooxit nitơ NO tạo thành trong không khí sẽ chuyển hóa thành dioxitnitơ NO_2 có màu nâu và sau đó dưới tác dụng của oxi và nước thành axit nitric.

$$4NH_3 + 5\,O_2 \rightarrow 4NO + 6\,H_2O$$

$$4NO + 2O_2 \rightarrow 4NO_2$$

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3$$

Ta hãy lắp ráp dụng cụ như trên hình vẽ.



Để điều chế xúc tác, chúng ta thêm từng giọt dung dịch sắt (III) clorua vào dung dịch hidroxit amon. Kết tủa sắt (III) hidroxit sẽ lắng xuống. Lọc kết tủa này, rửa bằng nước lạnh, trộn lẫn với amian (có thể tước sợi từ đế bàn là, dùng các đoạn của sợi amian) và nung nóng mạnh. Khi đó, sắt (III) oxit sẽ tách ra trên amian.

Đầu tiên, chúng ta cho một dòng không khí (van I mở, van II đóng) đi qua thiết bị nhờ một bơm hút nước (cùng lắm thì cũng có thể dùng máy thông gió cao su để hút không khí) và đun mạnh chất xúc tác. Sau đó đóng van I và mở van II. Dòng không khí cuốn theo amoniac, sau khi đã được làm khô trong ống chữ U chứa vôi sống, sẽ bị oxi hóa trên chất xúc tác, tạo thành oxit nitơ. Còn chất này tác dụng với oxi của không khí

trong bình hình nón (gọi là bình Erlenmayer) sẽ bị chuyển hóa thành đioxit. Cuối cùng axit nitric sẽ được tạo thành trong ống nghiệm có nhánh. Mặc dù axit rất loãng nhưng chúng ta cũng có thể phát hiện môi trường axit nhờ giấy quỳ và sự có mặt của ion nitrat, như mô tả trong chương « Phân tích phân khoáng ».

Axit nitric là một chất lỏng không màu, ăn mòn rất mạnh. Axit đậm đặc HNO_3 69,2%, tỷ trọng 1,41 g/m^3, tương đối dễ tách ra oxi. Vì thế nó là một chất oxi hóa mạnh. Nhờ tính chất này nó hòa tan những kim loại không hoạt động như đồng, thủy ngân và bạc. Nó không phá hủy được vàng nên nhờ axit nitric có thể tách vàng ra khỏi bạc. Nhưng hỗn hợp gồm một phần (thể tích) axit nitric và ba phần axit clohidric — gọi là *nước cường toan* — lại hòa tan được cả vàng và platin.

Nếu chúng ta muốn điều chế axit nitric có nồng độ cao hơn thì trộn trong bình cổ cong 56g kali nitrat KNO_3 nghiền mịn, khô với 32ml axit sunfuric đậm đặc và chưng axit thu được vào một bình hứng đã làm thật lạnh. Nếu là bình cổ cong có nhánh thì chúng ta hãy đậy bằng nút bấc, có bọc lá nhôm. Để miệng của bình cổ cong thọc vào bình hứng càng sâu càng tốt, và bình hứng được làm lạnh trong một cốc đựng nước đá hoặc dưới vòi nước chảy. Để thực hiện điều này, chúng ta đặt bình hứng vào một phễu và kẹp chặt một ống cao su trên bình cổ cong cung cấp nước lạnh. Nước lạnh đó lại được dẫn từ phễu qua ống cao su vào xô chứa hoặc vào bể rửa. Sự tách khí độc màu nâu NO_2 chứng tỏ phản ứng đã kết thúc :

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2\,HNO_3$$

Trước đây người ta chỉ điều chế axit nitric bằng phương pháp này. Natri nitrat $NaNO_3$ (diêm tiêu natri hoặc diêm tiêu Chilê) có ở Chilê với lượng lớn dùng làm nguyên liệu ban đầu.

Không phải băng nào cũng từ nước

Sau khi làm việc căng thẳng hoặc đi bộ lâu trên đường phố bụi bặm, ai được uống nước chanh chai hoặc nước có nén khí, sẽ cảm thấy tác dụng giải khát của các đồ uống này. Những người ưa thích nước giải khát có nén khí cần ống xiphông, người sành sỏi khen ngợi bia có bọt bền, rượu sâm banh sủi bọt trong cốc trên bàn tiệc. Những bọt khí lăn tăn làm khối bột xốp lên, nhờ đó bánh mì trở nên mềm. Trong tất cả các trường hợp ở đây cùng do khí cacbonic (dioxit cacbon) tác dụng. Hàng ngày các ống khói thải ra hàng nghìn mét khối khí này. Trong chu trình các chất trong thiên nhiên, khí cacbonic đóng một vai trò quyết định, làm cơ sở cho nhiều quá trình hóa học; vậy mà ở trạng thái rắn đó là chất làm lạnh cực kỳ phổ biến: nước đá khô.

Nhờ một vài thí nghiệm, chúng ta có thể làm quen với các tính chất quan trọng nhất của dioxit cacbon; đó là anhidrit của axit cacbonic:

$$H_2O + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3$$

Người ta đã biết rằng nhiều axit tạo thành do tương tác của oxit á kim với nước. Anhidrit là các hợp chất hóa học, tạo thành từ các chất khác khi tách nước, ngược lại chuyển thành chất ban đầu khi hấp thụ nước. Axit cacbonic không tồn tại ở dạng tinh khiết. Cân bằng biểu diễn bằng phản ứng trên chuyển dịch mạnh về phía các sản phẩm ban đầu. Axit cacbonic phân ly theo hai giai đoạn, đầu tiên tạo thành ion hidro cacbonat (bicacbonat) và sau đó là ion cacbonat

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

Các muối tương ứng được gọi là hidrocacbonat và cacbonat. Cộng cả hai phương trình sẽ thu được:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,H^+ + CO_3^{2-}$$

Nếu viết cân bằng phân ly dưới dạng định luật tác dụng khối lượng, thì hằng số phân ly sẽ có dạng :

$$K = \frac{C^2_{H^+} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{H_2CO_3}}$$

Giá trị chính xác của nó ở 25°C là 2,4. 10^{-16} mol^2/l^2. Cần nhớ rằng axit cacbonic thuộc loại chất điện ly yếu, nghĩa là hằng số phân ly của nó nhỏ hơn 10^{-4} mol^2/l^2.

Điều chế đioxit cacbon

Có thể điều chế đioxit cacbon từ muối của axit cacbonic (những cacbonat), nếu đẩy nó bằng một axit mạnh hơn. Trong kỹ thuật, người ta điều chế nó bằng cách nung đá vôi; nghĩa là do kết quả của việc nung đá vôi đến nhiệt độ khoảng 1 000°C.

$$\underset{\text{đá vôi}}{CaCO_3} \xrightarrow{\text{khoảng } 1000^\circ} \underset{\text{vôi sống}}{CaO} + CO_2$$

Trong điều kiện phòng thí nghiệm người ta thường dùng một phương pháp rẻ tiền nhất. Trong dụng cụ để điều chế khí này, chẳng hạn, bình Kipp, ta đổ vào những miếng đá cẩm thạch (canxi cacbonat $CaCO_3$), dung dịch axit clohidric 25% :

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Đương nhiên là cả những muối cacbonat khác cũng rất thuận lợi như sôđa (natri cacbonat Na_2CO_3), potat (kali cacbonat K_2CO_3), thuốc muối (natri hidrocacbonat $NaHCO_3$) và một số axit, thậm chí cả những axit tương đối yếu như axit axetic, tatric, xitric.

Chúng ta giữ đioxit cacbon thu được trong ống nén khí hay tốt hơn bằng cách đẩy không khí. Đioxit cacbon nặng hơn không khí, 1 lít đioxit cacbon ở 0°C và 760mm Hg nặng 1,977g,

cho nên có thể đựng nó trong một bình đứng thẳng bằng cách thả một ống dẫn khí xuống đáy bình. Một que đóm đang cháy sẽ bị tắt trong bầu khí quyển khí cacbonic nên bằng cách này có thể thử xem bình của chúng ta đã đầy khí chưa.

Có một quy luật đơn giản giúp ta nhận biết một chất khí nhẹ hơn hoặc nặng hơn không khí. Ta quy định số 29 là khối lượng phân tử tương đối của không khí và so sánh khối lượng phân tử (M) của các chất khí với trị số này. Chẳng hạn khối lượng phân tử của metan CH_4 là 16, có nghĩa là metan nhẹ hơn không khí, còn SO_2 (M = 64) và CO_2 (M = 44) nặng hơn không khí nhiều.

Thí nghiệm với dioxit cacbon

Khi tác dụng với nước vôi, dioxit cacbon sẽ tạo thành kết tủa canxi cacbonat, chất này dưới tác dụng trực tiếp của khí CO_2 sẽ chuyển thành canixi hidrocacbonat hòa tan :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O, \text{ không tan}$$
$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow Ca(HCO_3)_2, \text{ tan}$$

Để thu được nước vôi, ta đổ nước vào vôi sống hoặc vôi tôi đựng trong cốc (phải bảo vệ mắt!), rồi lọc dung dịch thu được hoặc vứt vào cốc nước một mẩu canxi cacbua và khi khí không tách ra nữa thì lọc dung dịch.

Có thể phát hiện muối của axit cacbonic — ngay cả khi lượng rất nhỏ — bằng cách thử sau đây: bỏ vào một ống nghiệm nhỏ vài hạt cacbonat và 2 giọt axit clohidric. Dùng pipet hút chất khí tạo thành trên chất lỏng (không hút bằng mồm, vì không khí ta thở ra cũng chứa CO_2) và bơm vào ống nghiệm thứ hai chứa nước vôi.

Như chúng ta đã xác định, khí cacbonic nặng hơn không khí 1,5 lần. Cho nên có thể « đổ từ bình nọ sang bình kia » như đổ nước vậy. Chúng ta đổ đầy khí cacbonic vào một cốc và đổ cẩn thận chất khí không trông thấy này vào một cốc thứ hai; chú ý đừng để « rót » ra ngoài. Tại đây chúng ta phát hiện nó nhờ cách thử bằng đóm. Khói từ que đóm bị tắt sẽ lơ lửng trong CO_2. Có thể làm cho chất khí trở thành trông thấy được trước khi rót từ cốc nọ sang cốc kia. Muốn vậy, chúng ta hãy thêm vào cốc chứa khí hai giọt axit clohidric đậm đặc và hai giọt hidroxit amôn cũng đậm đặc, sau đó khuấy cẩn thận đám sương mù clorua amôn tạo thành và dioxit caobon bằng đũa thủy tinh. Để giải trí, có thể dập tắt một cây nến đang cháy trong hỗn hợp này.

Đổ vào một bình rộng (hoặc chén) khí cacbonic đến nửa bình và thổi vào đó những bong bóng xà phòng sao cho các bong bóng này rơi vào khí không cao lắm. Sau một số lần không thành công, chúng ta có thể thu được bong bóng xà phòng bơi trên chất khí. Dung dịch để tạo bong bóng xà phòng được điều chế từ xà phòng lỏng, trộn với nước cất lạnh và sau một vài giờ thì thêm vào đó một vài giọt propantriol (glyxerin).

Đổ đầy ống nghiệm khí cacbonic, và 1—2 ml dung dịch kiềm ăn da (natri hoặc kali hidroxit), lấy ngón tay cái đã thấm ướt bịt ống nghiệm lại và lắc mạnh (Cẩn thận! Đừng để kiềm bắn ra ngoài! Phải rửa tay ngay sau khi làm thí nghiệm!). Ống nghiệm sẽ bị hút chặt vào ngón tay mà không rơi. Không bỏ ngón tay, lộn ngược ống nghiệm, đặt miệng ống nghiệm vào nước và bỏ ngón tay. Nước sẽ ùa vào ống nghiệm và làm đầy một phần lớn ống.

Điôxit cacbon tác dụng với kiềm tạo thành cacbonat, do đó trong ống nghiệm tạo thành khoảng chân không. Áp suất bên ngoài của không khí sẽ ép chặt ống nghiệm vào ngón tay.

Người ta dùng phản ứng này nếu như cần tách đioxit cacbon ra khỏi hỗn hợp khí. Hỗn hợp được cho qua một số lớn bình rửa khí chứa kiềm.

Chúng ta hãy xem nước được nạp khí như thế nào trong xiphông. Đặt bình nén, phía cửa điều tiết (lá nhôm) bên đầu mũi của một chiếc đinh, quấn vải bông (khăn mùi xoa) và dùng búa đập thật mạnh vào đầu mũ đinh. Khí thoát ra với tiếng xì xì mạnh ; những làn hơi màu trắng đi qua các lỗ của vải, và kết tủa màu trắng đọng lại trên chính chiếc khăn : đó chính là đioxit cacbon rắn, gọi là nước đá khô.

Đioxit cacbon có thể hóa lỏng dưới áp suất ở nhiệt độ thấp hơn −31,3°C (nhiệt độ tới hạn). CO_2 lỏng được nạp trong các bình thép hình cầu. Khi đập mạnh tấm chắn bị hở ra, CO_2 thoát ra và bay hơi rất nhanh. Nhờ công sinh ra khi bay hơi và dãn nở, chất khí bị làm lạnh rất mạnh và ngưng tụ một phần.

Không được bóp nước đá khô bằng tay (da sẽ bị hủy hoại vì lạnh !). Cẩn thận, đừng để một cục nước đá khô nào bắn vào mắt. Khi làm việc, phải tháo nhẫn ra khỏi tay.

Nước đá khô trước hết dùng để làm lạnh thực phẩm. Tác dụng làm lạnh của nó lớn hơn của nước đá thường trên hai lần, ngoài ra, nó còn thuận tiện ở chỗ bay hơi không để lại dấu vết.

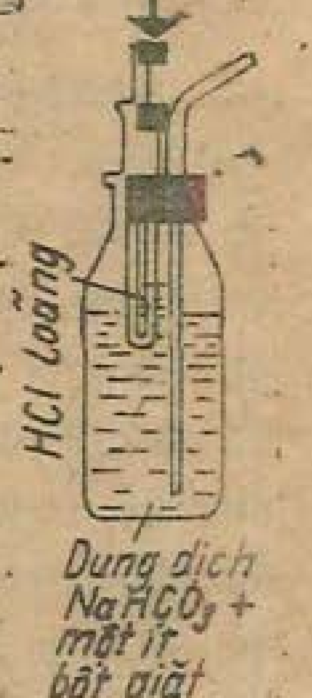
Có thể xin nước đá khô ở những hiệu bán kem và thực hiện một số thí nghiệm lý thú.

Chúng ta hãy đổ nước ép hoa quả hoặc nước độ 4/5 thể tích chai đựng bia hoặc nước chanh ; thả vào đó một mẩu nước đá khô và sau đó nút thật chặt. Chúng ta sẽ thu được nước giải khát có nén khí (không trường hợp nào được dùng nhiều nước đá khô vì chai có thể nứt vỡ; một cục

bằng miệng chai là đủ). Để bảo đảm an toàn, lấy vải bọc quanh chai.

Thả một miếng nước đá khô vào bình cầu đáy tròn, đựng nước đến 3/4 (có thể dùng bình sữa hoặc một cái gì đó tương tự), sau đó đậy nút có đục lỗ. Qua lỗ, láp một ống thủy tinh kéo dài tới đáy bình và đầu kia thót lại. Từ ống này, một tia nước mạnh sẽ phun lên.

Khi dập tắt đám cháy, người ta thường dùng đioxyt cacbon để phun thuốc chữa cháy. Chúng ta có thể chế tạo một mô hình bình chữa cháy có bọt, như hình vẽ.



Cho một vài miếng nước đá khô vào túi vải, lấy búa đập nhỏ (đeo kính bảo hiểm !). Trộn khối thu được trong bát sứ, với rượu propilic hoặc rượu etilic công nghiệp tới khi tạo thành khối nhão. Đặt vào bát một đoạn ống cao su, một bông hoa và một quả nhỏ. Nhiệt độ của hỗn hợp làm lạnh vào khoảng — 80°C. Ống cao su kéo ra sẽ trở nên cứng và nếu đập bằng búa, nó sẽ vỡ vụn. Bông hoa và quả cũng bị đông cứng lại và khi rơi lên bề mặt rắn, chúng sẽ bị vỡ tan tành.

II. MUỐI = BAZƠ + AXIT

1 — CLORUA CỦA KIM LOẠI KIỀM — NGUYÊN LIỆU ĐỀ ĐIỀU CHẾ BAZƠ VÀ AXIT

Từ thời thượng cổ, người Ả Rập đã thu được muối bằng cách khử kiềm từ tro thực vật. Vì vậy ngày nay chúng ta cũng gọi các kim loại như liti, natri, kali, rubidi, xêzi là kim loại kiềm. Các hợp chất của chúng với clo — những clorua của kim loại kiềm — hòa tan trong nước biển, và một phần ở những mỏ lớn có ý nghĩa công nghiệp trên đất liền.

Những vỉa muối mỏ và muối kali hình thành do sự bay hơi nước biển. Xét đoán theo chiều dày của các vỉa tại các mỏ (ở Strasfurt, chiều dày của vỉa là 1170m), chúng ta có thể kết luận rằng bồn nước biển không phải bay hơi một lần. Có thể những bồn đó — 200 triệu năm trước khi xảy ra sự kết tủa — đã tách khỏi đại dương chỉ vào thời kỳ bạch phấn và cứ theo chu kỳ được đầy trở lại. Nhờ sự bốc hơi nước dần dần dưới ảnh hưởng của khí hậu khô vùng nhiệt đới, ở Trung Âu trong quá khứ xa xôi mà nồng độ muối tăng dần lên. Cuối cùng, muối kết tủa xuống theo độ tan của nó: lúc đầu là vôi và anhidrit, sau đó là muối ăn. Các hợp chất dễ tan của kali và magie kết tinh tương đối muộn hơn. Phía trên có một lớp đất sét mịn che phủ, bảo vệ cho muối khỏi bị hòa tan trở lại. Những trận lụt, trầm tích, trồi lên và dịch chuyển của đất kế tiếp nhau làm cho mỏ có hình dạng và vị trí như ngày nay.

Chúng ta có thể lặp lại quá trình lớn lao đó trong một thể tích nhỏ. Đầu tiên, chúng ta chuẩn bị 25ml dung dịch gips (thạch cao) bão hòa và hòa tan vào đó 1g natri clorua, 0,5g kali clorua. Sau khi thêm 1 giọt axit clohidric loãng (20%), ta bổ sung dung

dịch sắt (III) clorua cho tới khi dung dịch có màu vàng nhạt.

Làm bay hơi cẩn thận cho tới khô một vài giọt dung dịch đó trên một tấm kính đồng hồ. Để thực hiện điều này, đặt kính đồng hồ lên một tấm lưới amian và đun nóng từ từ trên ngọn lửa đèn Bunsen hoặc đèn cồn.

Có thể nhìn thấy tấm kính đồng hồ của chúng ta qua kính lúp, lúc đầu ở mép của tấm kính tách ra kali sunfat, sau đó, một dải natri clorua ; còn những hình cầu nhỏ trong suốt ở giữa tấm thủy tinh — đó là tinh thể kali clorua.

Ở Bittophen người ta sản xuất kiềm và axit như thế nào ?

Muối ăn là gì ? Đó là hợp chất của kim loại kiềm natri hoạt động hóa học, cần lưu ý cần thận với clo cực kỳ độc. Có thể điều chế được hợp chất đó nếu như để khí clo tác dụng lên những cục natri một thời gian dài trong một bình đậy thật kín. Như chúng ta đều biết, muối ăn bán ngoài chợ không độc, vì khi kết hợp các chất lại với nhau thì những tính chất ban đầu của chúng không thể hiện nữa. Cũng như những muối đơn giản khác, muối ăn gồm một ion kim loại và một gốc axit, trong dung dịch nước ở dưới dạng các ion chuyển động tự do :

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

Nhưng đây chưa phải tất cả các cấu tử có trong dung dịch. Nước cũng có thể bị phân ly thành ion hidro H^+ và ion hidroxil OH^-:

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$$

Ion hidro tạo thành với phân tử nước không bị phân ly ion hidroxoni H_3O^+

$$2H^+ + 2H_2O \longrightarrow 2H_3O^+$$

Trong bể điện phân, trên catôt chúng mất điện tích do cộng hợp với electron, khi đó hidro được tách ra:

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O + H_2\uparrow$$

Ion hidroxil trong dung dịch không bị thay đổi. Trên anot của bể điện phân chứa dung dịch muối ăn, ion clo giải phóng electron và mất điện tích. Clo khí tách ra:

$$2Cl^- \rightarrow 2e^- + Cl_2\uparrow$$

Do đó trong dung dịch chỉ còn các ion natri và hidroxil, kết hợp với nhau khi dung dịch bị bay hơi tạo thành natri hidroxit NaOH. Đó chỉ là sơ đồ sơ lược của quá trình. Trong thực tế cơ chế của quá trình phức tạp hơn nhiều và cho tới nay nó vẫn chưa hoàn toàn được hiểu rõ.

Nếu như quá trình trên xảy ra trong cùng một bình thì giữa natri hidroxit và clo tách ra cũng xảy ra phản ứng. Kiềm sẽ bị bẩn, trong khi nhiều lĩnh vực sản xuất cần kiềm có độ tinh khiết cao. Cần phải tìm ra những phương pháp, trong đó clo không ở gần catot, có nghĩa là khoảng không gian của catot và anot phải cách biệt nhau. Có ba phương pháp đáp ứng được yêu cầu này: phương pháp có chuông úp, phương pháp màng ngăn và phương pháp thủy ngân. Trước hết chúng ta hãy xem xét phương pháp cuối cùng, phổ biến nhất ở Đức và đặc biệt dùng trong liên hợp hóa chất ở Bittophen và nhà máy hóa chất ở Nunritz.

Thực chất của phương pháp này là ở chỗ catot là thủy ngân lỏng, chảy chậm trong bình điện phân hơi nghiêng. Ở điện

thế cân bằng từ 2,8 đến 4,4V, tất cả những quá trình mô tả ở trên xảy ra, có điều trong trường hợp này các ion natri cũng mất điện tích. Lúc đó ở catot, natri bị thủy ngân hấp thụ, tạo thành hỗn hống natri 0,2% (hỗn hống là hợp kim của một kim loại với thủy ngân). Nó sẽ chảy từ bể điện phân vào thiết bị phân hủy, tại đây dưới tác dụng của nước, natri chuyển hóa thành dung dịch hidroxit natri 40%.

Hỗn hống natri + H_2O → 2NaOH + thủy ngân + $H_2\uparrow$

Thủy ngân được bơm ngược trở lại vào bể. Hidro được thu hồi trong bình chứa khí. Nó sẽ cháy một phần khi tiếp xúc với clo, thu từ anot than chì. Kết quả là tạo thành clorua hidro:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

Trong thiết bị gọi là tháp hấp thụ, clorua hidro hòa tan trong nước và sẽ thu được axit clohidric rất đậm đặc. Phần lớn clo được tập trung lại và hóa lỏng.

Liên hợp điện hóa trên bàn thí nghiệm

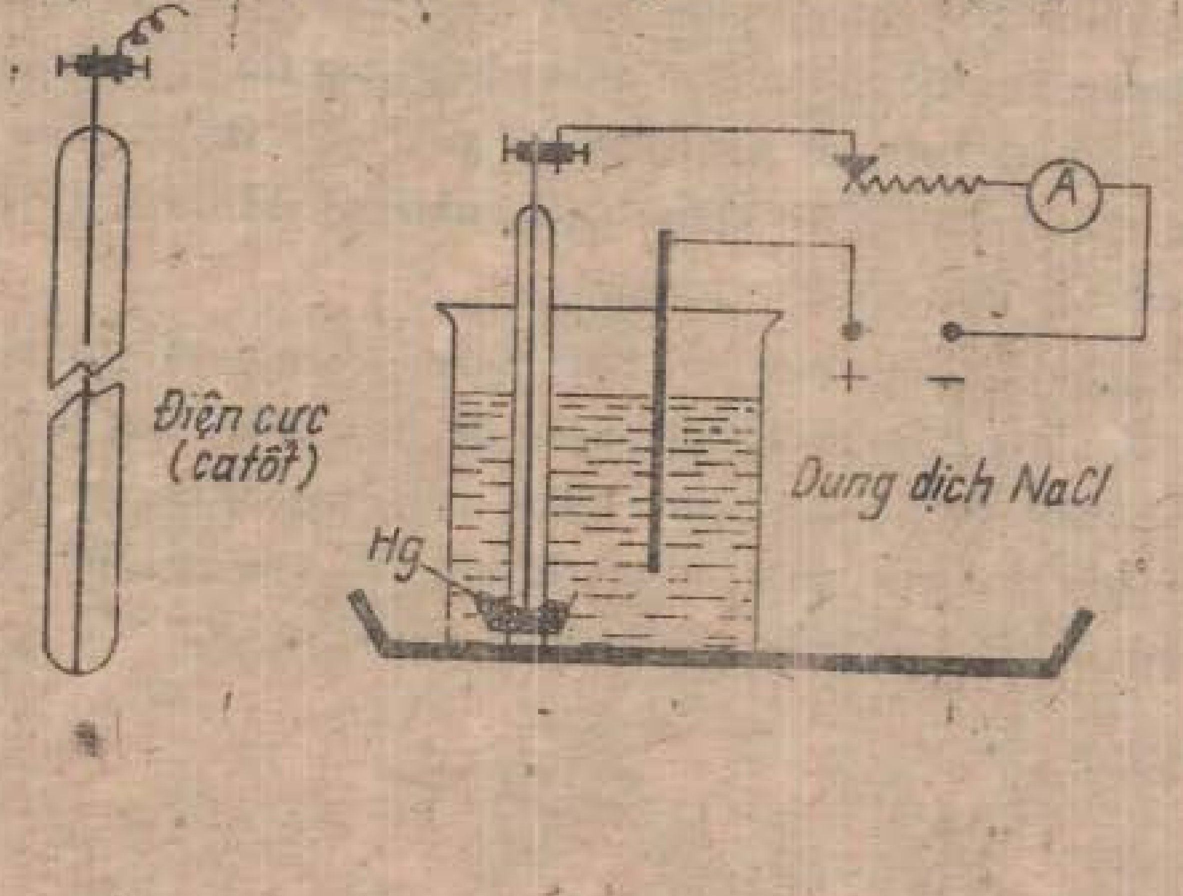
Chúng ta cố gắng lặp lại quá trình mô tả trong chương trước nhờ một số thí nghiệm đơn giản về nguyên tắc. Bản sao chép chính xác phương pháp thủy ngân không có khả năng thực hiện trong các điều kiện đơn giản của phòng thí nghiệm. Chúng ta hãy mô tả một thí nghiệm đơn giản cho thành viên trong nhóm, cần làm việc với thủy ngân, nhưng chỉ dưới sự hướng dẫn của chuyên gia.

Trước hết làm việc với thủy ngân, có một số quy luật cần thiết. Ở nhiệt độ phòng, thủy ngân đã bay hơi. Hơi thủy ngân là một chất độc cực kỳ nguy hiểm, vì chúng dễ bị cơ thể hấp thụ và gây ra bệnh viêm lợi, rụng răng và tóc, phá hủy đường hô hấp và các hiện tượng khó chịu khác.

Các dụng cụ làm việc với thủy ngân phải đặt trên giá như trong khay rửa ảnh chẳng hạn. Phải hết sức tránh thủy ngân rơi lên bàn và sàn khi dụng cụ có những vết nứt. Nếu xảy ra như vậy, phải gom cẩn thận các hạt thủy ngân lại. Để làm việc này, ta dùng kẹp. Người ta lấy đi các hạt thủy ngân rơi vào các khe, rãnh bằng cách dùng lá thiếc hoặc sắt tráng kẽm đã làm sạch bằng đá nháp.

Phương pháp thủy ngân

Ngay từ đầu cần phải làm quen cách làm việc với những lượng chất nhỏ bé (vừa tiết kiệm hóa chất và thời gian, vừa luyện được tính chính xác). Bởi vậy chúng ta hãy chọn một số bình nhỏ chẳng hạn dùng để bán vi phân tích. Chúng ta hãy lấy một vài chén sứ nhỏ (cao 1,5 cm). Đổ một ít thủy ngân vào một chén ; sau đó đặt nó vào cốc 50 ml, đổ đầy 3/4 bằng dung dịch đậm đặc muối ăn. Đặt cốc vào một khay phẳng hoặc vào cuvet. Bây giờ cần hai điện cực. Anot phải bằng grafit vì ở đây thoát ra clo hoạt động. Hãy tận dụng luôn lõi than làm cọc pin hoặc tự làm một lõi grafit. Catot có thể dùng ngay chiếc kim đan, lồng trong một ống thủy tinh, sao cho ở một đầu ống, kim còn nhô ra một đoạn 1,5 — 2 mm (xem hình vẽ). Nhúng một đầu catot vào thủy ngân (ống thủy tinh cũng cần thấm thủy ngân)



Bây giờ có thể đóng mạch với nguồn điện một chiều. Thuận tiện nhất là làm việc ở điện áp 12V (ắc quy) duy trì dòng điện 1A trong 3 — 5 phút. Các bạn làm thí nghiệm đừng sợ, vì đây chính là quá trình xảy ra trong pin mà thôi! Tất nhiên trong mạch nên lắp cả biến trở và ămpe kế. Ta sẽ thấy trên lõi than tạo thành những bọt khí nhỏ, dễ dàng nhận biết đó là clo — theo mùi và nhờ giấy tinh bột ẩm tẩm kali iodua (biến thành xanh). Tại catot, nếu thủy ngân tinh khiết, sẽ không quan sát thấy gì cả.

Một lúc sau ngắt dòng điện. Dùng kẹp gắp chén sứ ra khỏi khay. Đổ cẩn thận dung dịch muối ăn ở trên thủy ngân trong chén sứ ra và làm khô những giọt thủy ngân bằng giấy lọc. Sau đó đổ nước cất vào khoảng một nửa chén, lại đổ ra ngay và lại làm khô thủy ngân. Như vậy ta đã lấy được hết vết muối ăn trong thủy ngân.

Rót thủy ngân vào một ống nghiệm nhỏ (qua phễu!) và thêm vào đó 3ml nước cất. Một lúc sau các bọt khí bắt đầu tách ra trên bề mặt thủy ngân. Như đã nói, chúng ta không phải làm việc với thủy ngân nguyên chất mà với hỗn hống của natri, khi tiếp xúc với nước nó tạo natri hidroxit và hidro bay lên.

Dùng pipet hút chất lỏng và cho tác dụng lên nó một trong số chất chỉ thị: quỳ, phenolphtalein và metil da cam. Màu đỏ của giấy quỳ trong môi trường kiềm trở nên xanh, dung dịch phenolphtalein trong rượu không màu thành đỏ đậm, còn dung dịch metil da cam lại có màu vàng.

Để thu được môi trường axit (thử lại bằng giấy quỳ) ta thêm axit nitric loãng vào ống nghiệm khác của chính dung dịch đó và sau đó một vài giọt dung dịch bạc nitrat. Nếu không có kết tủa thì có nghĩa là dung dịch xút thu được không bị lẫn clo. Trường hợp ngược lại, tạo thành kết tủa trắng của bạc clorua:

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl$$
không tan

Trong phương trình cần phải đặt mũi tên kép vì tất cả các phản ứng kết tủa đều cân bằng. Trong trường hợp này cân bằng hoàn toàn chuyển về phía AgCl.

Bạc clorua bị hòa tan khi thêm một vài giọt dung dịch amoniac đậm đặc do tạo thành bạc diaminclorua.

$$AgCl + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]Cl$$
hòa tan

Sau khi kết thúc thí nghiệm phải rửa sạch tất cả các dụng cụ. Rửa lại thẩy ngân bằng nước và cất vào lọ, đậy cẩn thận.

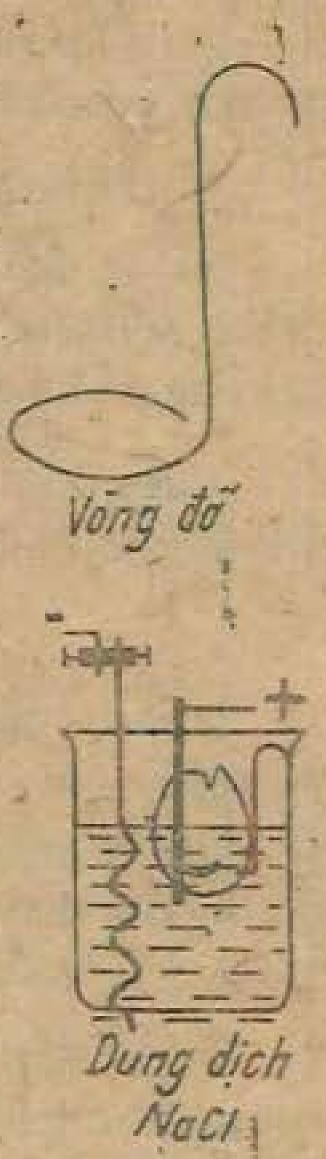
Màng ngăn từ quả trứng đã ăn

Một phần xút ăn da được sản xuất trong công nghiệp theo phương pháp màng ngăn. Vách xốp — màng ngăn — cần phải loại trừ hoàn toàn sự pha trộn chất lỏng tại khoảng không gian catot và anot nhưng không ngăn cản sự chuyển dịch ion. Trong công nghiệp người ta dùng cactông amian, giấy amian hoặc bông amian tẩm bari sunfat làm màng ngăn. Đôi khi người ta cũng tạo màng ngăn từ xi măng poocläng và dung dịch muối ăn. Nếu khử kiềm sau khi đóng rắn xi măng thì các tinh thể muối bị hòa tan và như vậy sẽ xuất hiện những lỗ xốp.

Có thể sử dụng thành công một vỏ trứng đã hút hết ruột từ một đầu để thí nghiệm. Trước hết rửa vỏ trứng bằng axit clohidric loãng, sau đó rửa nhiều lần bằng nước. Treo vỏ trứng lên vòng đỡ làm bằng dây thép dày có bọc vỏ cách điện lên thành của một chiếc cốc không quá nhỏ ; và đổ đầy nước muối đặc vào

cốc và vỏ trứng. Nhúng anot — một lõi than — vào quả trứng và dùng một dây thép uốn hình xoắn ốc làm catot.

Khoảng năm phút sau khi bắt đầu điện phân ở điện thế 6 — 12V và cường độ dòng 0,5 — 1A ta lấy ra mẫu thử đầu tiên và kiểm tra độ kiềm của môi trường, như chúng ta đã làm trong thí nghiệm trước. Năm phút sau nữa, dùng thí nghiệm. Từ khoảng quanh catot lấy khoảng 20ml kiềm tạo thành và thêm một giọt phenolphtalein vào chỗ còn lại. Màu đỏ đậm chứng tỏ thí nghiệm đã thành công. Nếu cho phenolphtalein vào vỏ trứng, màu không thay đổi; nhưng dung dịch kali iođua và tinh bột lại chuyển thành xanh.



Trong kỹ thuật, người ta làm bay hơi dung dịch xút ăn da 10 — 15% trong thiết bị chân không. Khi bay hơi, natri clorua rắn bị kết tủa xuống và người ta tách ra bằng cách lọc.

Cơ sở của phép chuẩn độ

Làm thế nào để xác định hàm lượng NaOH trong mẫu xút ăn da đã lấy ra? Những nghiên cứu loại này thuộc về *phân tích định lượng*, được tiến hành bằng các phương pháp hóa học, điện hóa học, quang học, sắc ký, phổ ký và các phương pháp khác. Thuộc phương pháp hóa học có phân tích thể tích và phân tích khối lượng. Có nhiều phương pháp phân tích thể tích:

— Phương pháp chuẩn độ oxi hóa (phương pháp chuẩn độ iot, phương pháp chuẩn độ pecmanganat);

— Phương pháp chuẩn độ có kết tủa (phương pháp chuẩn độ bạc);

— Phương pháp chuẩn độ trung hòa (phương pháp chuẩn độ axit, phương pháp chuẩn độ kiềm);

— Phương pháp chuẩn độ phức chất (complexon).

Ta sẽ nghiên cứu mẫu thử của chúng ta nhờ phương pháp chuẩn độ kiềm. Nếu như cần xác định hàm lượng axit nên dùng phương pháp chuẩn độ axit.

Phản ứng trung hòa là sự tương tác giữa các ion hidro của axit với ion hidroxil của bazơ, tạo thành nước:

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$$

Phương trình này là cơ sở cho phương pháp của chúng ta. Ta thêm một chất đã biết, có nồng độ đã biết vào một thể tích đã biết của một chất đã biết có nồng độ chưa biết, cho tới khi chất chỉ thị cho thấy phản ứng trung hòa đã kết thúc. Nói cách khác, chúng ta *chuẩn độ* kiềm bằng một axit.

Ta ký hiệu dung dịch cần nghiên cứu bằng số 1 (dung dịch được phân tích); còn dung dịch có nồng độ đã biết (dung dịch chuẩn độ) ta ký hiệu bằng số 2. Trong quá trình trung hòa các lượng bằng nhau của đương lượng chất n_e luôn luôn phản ứng với nhau. Số đương lượng bằng tích số số mol n và hóa trị Z.

Hóa trị ở đây là hóa trị của kim loại trong bazơ hoặc hóa trị của gốc axit trong axit (độ kiềm). Thí dụ đối với HCl: $Z = 1$, đối với H_2SO_4 $Z = 2$, đối với NaOH $Z = 1$, đối với $Ca(OH)_2$ $Z = 2$, v.v.

Rõ ràng là khi $Z = 1$, số mol của chất lấy bằng số đương lượng. Khi $Z \neq 1$ trong một mol chất chứa số lượng bằng hóa trị Z. Như vậy, lấy một mol cũng chính là lấy một cách tương ứng Z đương lượng. Nói cách khác:

$$n_e = Zn$$

Vì hóa trị là một đại lượng không có thứ nguyên nên số đương lượng biểu thị bằng mol.

Mặt khác khi tính toán khối lượng đương lượng, người ta chia khối lượng mol cho hóa trị :

$$\text{Khối lượng đương lượng} = \frac{\text{khối lượng mol}}{Z}, \text{ kg/mol}$$

Số đương lượng đi vào thể tích dung dịch gọi là nồng độ đương lượng C_N. Dung dịch gọi là *chuẩn* nếu trong một lít của nó chứa một đương lượng của một chất.

$$C_N = \frac{n_e}{V}, \quad C_N = \frac{nZ}{V}$$

Ví dụ trong một lít dung dịch 1N của axit clohidric chứa 36,5g HCl, của axit sunfuric chứa 49g H_2SO_4, của natri hidroxit chứa 40g NaOH và của canxi hidroxit chứa 37g $Ca(OH)_2$.

Những dung dịch thường dùng trong thực tế không phải là dung dịch chuẩn một cách chính xác. Cho nên khi xử lý kết quả thí nghiệm cần đưa vào một hệ số điều chỉnh. Hệ số này được xác định bằng thực nghiệm, thường gọi là hệ số chuẩn của dung dịch và được ký hiệu là F. Nếu như $F < 1$ thì dung dịch trên độ chuẩn, còn nếu $F > 1$ thì ngược lại dung dịch thấp hơn độ chuẩn. Người ta thường dùng các dung dịch yếu hơn, thí dụ 0,5 N và 0,1 N.

Trong khi tính toán chúng ta xuất phát từ những điều khẳng định về sự tương tác các lượng bằng nhau của các đương lượng :

$$n_{e} = n_{e2} \text{ hoặc } C_{N1} \cdot V_1 = C_{N2} \cdot V_2$$

Dùng phương trình này, có thể tính được nồng độ của nó (khi trung hòa dung dịch phân tích).

$$C_{N_1} = \frac{C_{N_2} \cdot V_2}{V_1}$$

Chúng ta cũng tính được khối lượng chất chứa trong đó từ phương trình sau :

$$m_1 = \frac{V_2 \cdot C_{N_2} \cdot M_1}{Z_1}$$

trong đó : V_2 — thể tích dung dịch dùng để trung hòa ;

C_{N_2} — nồng độ đương lượng của dung dịch này ;

M_1 — khối lượng phân tử của chất sử dụng ;

Z_1 — hóa trị của chất nghiên cứu.

Nhưng lý thuyết thế cũng đủ. Bây giờ chúng ta hãy chuyển sang nghiên cứu dung dịch natri hidroxit. Ta sẽ thêm axit clohidric có nồng độ đã biết vào một thể tích kiềm đã đo lường chính xác cho tới khi một lượng nhỏ chất chỉ thị đưa vào đó chỉ ra sự chuyển từ môi trường kiềm thành môi trường axit. Chất chỉ thị thay đổi màu không phải tại một giá trị pH nhất định mà ở một khoảng nào đó trên thang pH.

Một chất chỉ thị chỉ được coi là thích hợp để chuẩn độ nếu điểm tương đương của chất nằm tại vùng chuyển của chất chỉ thị đó. Khi chuẩn độ axit mạnh bằng bazơ mạnh thì điểm tương đương nằm trong vùng có giá trị pH bằng 4 hoặc 5. Đối với quá trình chuẩn này có thể dùng metil da cam hoặc phenolphtalein.

Ta dùng pipet có khắc độ lấy 3 mẫu thử, mỗi mẫu 5 ml dung dịch natri hidroxit để nghiên cứu, cho vào bình Erlenmeyer dung tích 100 ml. Thêm vào mỗi mẫu thử 15 ml nước cất và 3 — 4 giọt chất chỉ thị. Nếu việc chuẩn độ cần phải tiến hành tương đối thường xuyên, có thể dùng chất chỉ thị là bromtimol

xanh — màu sắc thay đổi rất rõ rệt thành vàng. Metil da cam thay đổi màu từ vàng sang đỏ ; còn màu đỏ của phenolphtalein sẽ bị mất đi.

Đầu tiên ta rửa buret bằng 2 — 3 ml dung dịch HCl 0,1N, sau đó đặt phễu và đổ vào buret axit này ; mở van để làm đầy cả vòi buret ; bỏ phễu ; đợi nửa phút và sau đó đánh dấu và ghi lại vị trí ban đầu của khấc A. Bây giờ thêm từng giọt một axit từ buret vào bình Erlenmeyer. Dùng tay trái điều chỉnh van của buret ; còn tay phải giữ bình, liên tục lắc nhẹ dung dịch bên trong. Dưới bình nên đặt một tờ giấy trắng để nhận biết một cách chính xác thời điểm màu sắc thay đổi từ vàng sang đỏ. Chính tại thời điểm đó ghi lại điểm E trên buret ; sau đó thêm 1—2 giọt axit nữa và quan sát xem màu có đậm lên không. Nếu màu đậm lên, thêm 2 giọt axit nữa vào thể tích axit đã tiêu hao E ; và nếu không thì ta coi giá trị đó là không đổi.

Lặp lại thí nghiệm này 2 lần. Kết quả ghi trong bảng sau

	Các mẫu		
	1	2	3
E	11,3	22,55	33,88
A	0,0	11,3	22,55
V_2, ml	11,3	11,25	11,33

Thể tích trung bình của dung dịch HCl tiêu hao để chuẩn độ là 11,29 ml. Đặt nó vào công thức tương ứng và tính hoặc khối lượng, hoặc nồng độ đương lượng của dung dịch nghiên cứu :

$$m_1 = \frac{11,29 \; . \; 0,1 \; . \; 40}{1 \; . \; 1} \; ; \; m_1 = 4,516 \text{ mg/l}$$

$$C_{N1} = \frac{0,1 \; . \; 11,29}{1 \; . \; 5} \; ; \; C_{N_1} = 0,26 \text{ mol/l}$$

Khi xác định nồng độ dung dịch bằng phương pháp khối lượng cần nhiều thời gian và năng lượng hơn để cô cạn và cân. Chuẩn độ làm giảm đáng kể thời gian xác định. Thay thế việc quan sát bằng mắt sự thay đổi màu của chất chỉ thị bằng các phương pháp điện hóa, có thể tự động hóa quá trình này.

Trong sản xuất lớn, những máy móc tự động như vậy để chuẩn độ đã không còn là hiếm nữa. Người điều khiển những thiết bị này cần phải có kiến thức lý thuyết rộng. Chương này giới thiệu với bạn đọc phép chuẩn độ chỉ trong phạm vi khái quát chung.

Thí nghiệm với clo

Bây giờ ta sẽ xem xét clo thu được khi điện phân dung dịch muối ăn. Nhưng lượng clo chúng ta có quá ít để làm những thí nghiệm sau. Cho nên cần phải điều chế khí này từ các hợp chất khác của clo. Axit clohidric là nguyên liệu rẻ tiền và thích hợp nhất.

Chúng ta điều chế clo

Đóng bình Erlenmeyer 250 ml bằng một nút có đục sẵn hai lỗ. Qua 1 lỗ lắp phễu nhỏ giọt và qua lỗ kia lắp một ống dẫn khí uốn góc vuông. Bỏ một số tinh thể kali pecmanganat vào đáy bình và rót vào phễu nhỏ giọt (đến nửa phễu) axit clohidric đậm đặc. Khi axit nhỏ giọt lên kali pecmanganat sẽ tạo thành một chất khí màu vàng lục, bốc lên đầy bình và sau đó bắt đầu đi qua ống.

Kali pecmanganat $KMnO_4$ (muối kali của axit manganic $HMnO_4$) là một chất Oxi hóa mạnh. Nó Oxi hóa hidro chứa trong axit clohidric thành nước và giải phóng Clo.:

$$2\,KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 8H_2O + 5Cl_2\uparrow$$

Cũng có thể dùng ôxit mangan (IV) MnO_2 (piroluzit) hoặc kali bicromat $K_2Cr_2O_7$.

Clo là một chất rất độc! Nó kích thích niêm mạc, phá hoại đường hô hấp và khi thở lâu sẽ dẫn đến chết do phổi bị hủy hoại. Do đó thí nghiệm với clo phải nhất thiết tiến hành trong tủ hút hoặc ngoài trời.

Có thể hấp thụ lượng clo dư bằng cách cho nó đi qua dung dịch kiềm đậm đặc. Clo sẽ phản ứng với kiềm theo phương trình:

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaClO + NaCl + H_2O.$$

Để hấp thụ lượng clo dư, người ta cũng dùng dung dịch natri tiosunfat (hiposunfit) $Na_2S_2O_3$.

Những thí nghiệm đơn giản với clo

Cho đầy clo vào một số ống nghiệm lớn. Muốn vậy ta dẫn khí từ trên xuống, bằng cách dùng một ống dẫn đặt xuống tận đáy ống nghiệm. Clo nặng hơn không khí 2,5 lần, nên nó đẩy hoàn toàn không khí ra khỏi ống nghiệm.

Đặt vào ống nghiệm đầu tiên những chiếc lá xanh và những bông hoa có màu sắc khác nhau; ống thứ hai, một vài tờ giấy quỳ xanh và đỏ, một vài mảnh vải màu cũng như một tờ giấy ẩm, trên đó viết chữ bằng bút chì, mực và bút chì hóa học có màu khác nhau. Đậy ống nghiệm bằng nút bấc và để yên một thời gian.

Hoa và lá, giấy quỳ, vết bút chì (trừ vết chì thường) cũng như vài mảnh vải đều bị mất màu.

Thì ra, khi clo tác dụng với nước, trên các vật thử nghiệm đã xảy ra phản ứng:

$$H_2O + Cl_2 \longrightarrow HClO + HCl$$

Axit hipoclorơ HClO, tạo thành cùng với axit clohiđric, bị phân hủy hoàn toàn tách ra oxi nguyên tử có khả năng phản ứng rất lớn:

$$HClO \longrightarrow HCl + O$$

Vậy mà rốt cuộc người ta lại gán cho clo tác dụng tẩy trắng.

Các chất tẩy trắng trên cơ sở clo thường được dùng trong công nghiệp dệt và làm chất khử trùng để sát khuẩn nước. Clo có thể tẩy trắng cả mỡ và dầu.

Ta hãy đổ vào ống nghiệm chứa clo một ít bột sắt (0,25–0,5g) đã được đốt nóng trước trên một chiếc thìa sắt hoặc trên một miếng sắt tây. Bột sắt tác dụng với clo và bùng cháy. Kết quả tạo thành sắt (III) clorua.

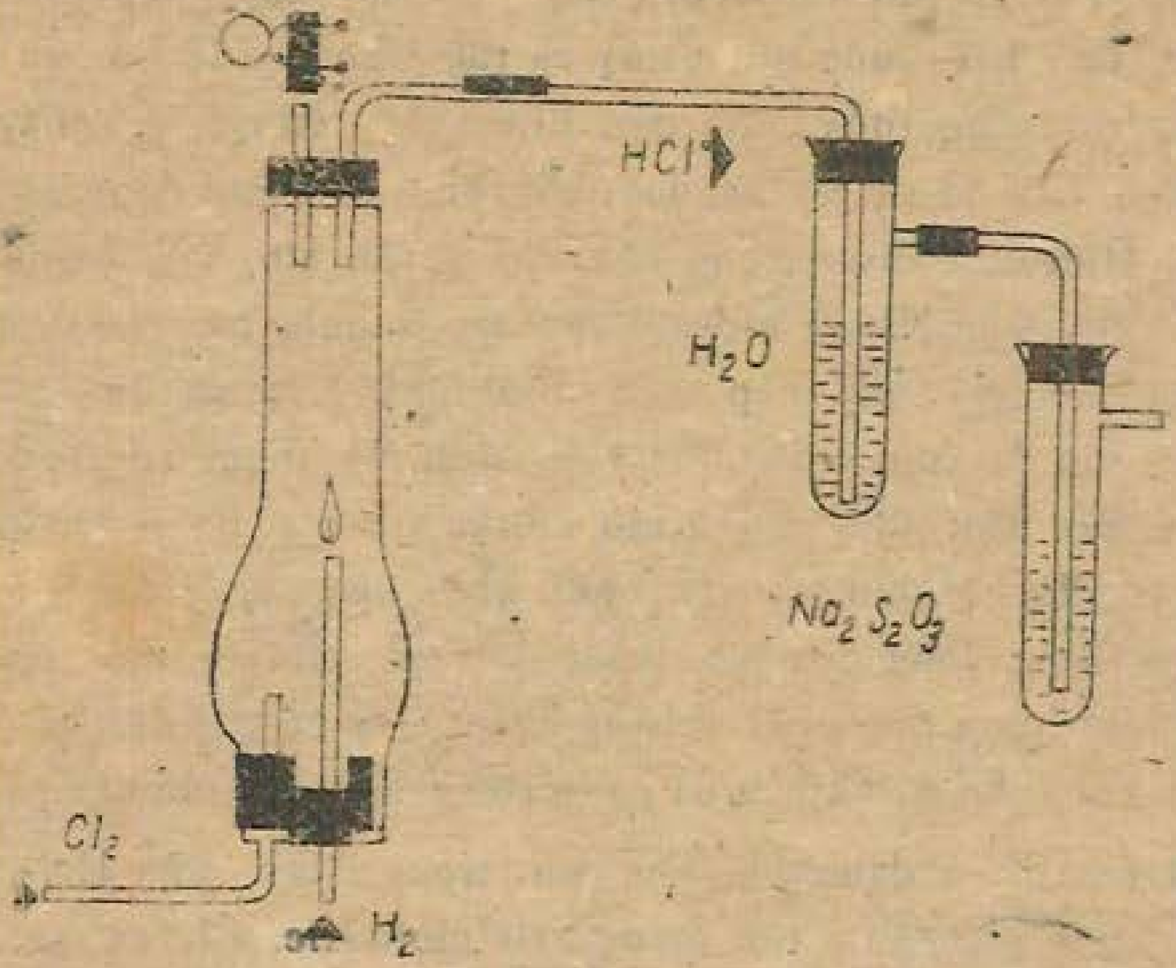
$$2Fe + 3Cl_2 \longrightarrow 2FeCl_3$$

Nếu thí nghiệm không thành công, có nghĩa là clo bị ẩm. Để làm khô clo, ta cho nó đi qua bình rửa chứa axit sunfuric đậm đặc.

Những kim loại khác (kẽm, đồng, thiếc, v.v...) cũng tác dụng với clo, tạo thành clorua tương ứng. Những phản ứng này là nguồn gốc tên gọi của clo và những nguyên tố tương tự — flo, brôm, iôt — là *halogen*, nghĩa là sinh ra muối.

Tổng hợp clorua hidro

Để tổng hợp, chúng ta cần hai dụng cụ điều chế khí. Trong một dụng cụ, ta điều chế hidro từ axit sunfuric loãng và kẽm, còn trong dụng cụ kia, điều chế clo từ axit clohiđric và kali pecmanganat. Cho cả hai chất khí đi qua axit sunfuric đậm đặc, làm khô chúng và sau đó, đốt hidro trong bầu khí quyển clo, sẽ thu được clorua hidro.



Ta đóng hai đầu của một chiếc bóng đèn thủy tinh hay một ống thủy tinh lớn hình trụ bằng hai chiếc nút; mỗi chiếc có khoan hai lỗ (hình vẽ). Qua một lỗ của nút dưới, lắp một ống thủy tinh uốn góc 90 độ để dẫn clo. Ống thứ hai đường kính không dưới 10mm đóng bằng nút. Qua một lỗ ở nút trên, lắp một đoạn ống phía cuối nối với ống cao su có kẹp điều chỉnh. Lỗ kia được xuyên qua bằng một ống thủy tinh khác uốn góc vuông và dẫn vào một bình chứa nước. Từ đó, khí thu được sẽ cho vào một bình chứa dung dịch natri tiosunfat. Đầu tiên cho clo vào bóng đèn (lỗ thứ hai ở nút dưới phải đậy chặt). Trong khi đó, chúng ta điều chế hidro trong bình Kipp. Cần phải nhớ phải làm khô hidro bằng cách cho đi qua axit sunfuric đặc. Nối vào bình rửa một đoạn ống cao su dài trên 20 cm và đầu kia nối với đoạn thủy tinh một phía thót lại, xuyên qua nút có kích thước giống hệt lỗ thứ hai nút dưới bóng đèn. Thử hidro bằng

cách thử khí nổ (đã nói trên). Nạp clo vào đầy bóng đèn. Mở nút ở lỗ thứ hai thuộc nút dưới và thật nhanh (để cao su khỏi bị cháy) đưa ống thủy tinh dẫn hidro một đầu đang cháy vào bóng đèn. Cần lưu ý để hai loại khí đi vào bóng đèn với cùng tốc độ. Hidro sẽ cháy trong bầu khí quyển clo với ngọn lửa nhạt. Kết quả là clorua hidro được tạo thành, mà chúng ta có thể phát hiện nếu mở kẹp điều chỉnh phía trên và đưa lại gần đầu ống cao su một chiếc đũa thủy tinh đã thấm ướt bằng hidroxit amôn. Một đám sương mù clorua amôn sẽ được tạo thành. Nếu ngọn lửa bắt đầu tắt, cần phải khóa ngay lập tức ống dẫn hidro, vì trong bóng đèn tạo thành khí nổ clorua hidro cực kỳ nguy hiểm (bóng đèn phải thoáng khí!). Chỉ có thể tiến hành thí nghiệm nguy hiểm này dưới sự hướng dẫn của chuyên gia.

Clorua hidro dạng khí hòa tan trong bình rửa thứ nhất (bình hấp thụ), và ta thu được axit clohidric. Chúng ta kiểm tra sự có mặt của vết axit nhờ giấy quỳ và phát hiện ra ion clo bằng cách thêm vào bạc nitrat. Theo mức độ kết thúc của phản ứng, đầu tiên cần ngừng việc cung cấp hidro, sau đó, tách bóng đèn ra khỏi bình hấp thụ. Nếu như không làm như vậy, nước sẽ chảy ngược từ bình hấp thụ vào bóng đèn, vì clorua hidro hòa tan rất nhiều trong nước (một thể tích nước ở nhiệt độ phòng hòa tan được khoảng 450 thể tích clorua hidro).

Chúng ta có thể điều chế clorua hidro bằng cách cho natri clorua tác dụng với axit sunfuric đậm đặc.

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

sau đó tiến hành thí nghiệm với chất này, kèm theo sự tạo thành vòi phun (xem phần vòi phun amoniac).

Khi tháo dụng cụ, tất cả những bộ phận bằng cao su phải rửa bằng dung dịch kiềm loãng hoặc bằng nước. Clo phá hủy cao su rất mạnh, khiến cao su trở nên cứng và giòn.

Clorua hidro là một chất khí không màu, có mùi hắc, nó nặng hơn không khí và trong không khí ẩm, sẽ tạo thành sương mù màu trắng.

Trong công nghiệp, clorua hidro được sản xuất hầu như toàn bằng cách tổng hợp từ nguyên tố. Trong ngọn đèn thạch anh gồm một ống trong và lớp vỏ bao phía ngoài, người ta cho hidro qua lớp vỏ, còn clo qua ống trong. Cả hai chất khí chỉ tác dụng với nhau trong ngọn lửa. Bằng cách đó ta tránh được sự nổ của khí nổ clo — hidro. Người ta làm lạnh clorua hidro dạng khí còn nóng bằng cách hòa tan nó trong nước và thu được axit clohidric.

Axit clohidric 39% được coi là đậm đặc, còn axit clohidric 10% được coi là loãng. Axit clohidric thô (kỹ thuật) thường có màu vàng nhạt vì chứa tạp chất $FeCl_3$; axit tinh khiết là chất lỏng không màu.

Sản xuất sôđa như thế nào ?

Ngay từ thời cổ xưa, người ta đã biết đến thủy tinh và xà phòng. Để sản xuất ra chúng, phải dùng natri cacbonat (sôđa) khai thác trên bờ của những hồ sôđa ở châu Phi và châu Mỹ hoặc thu được từ tro của những loài thực vật mọc dưới biển và bờ biển ở châu Âu. Khoảng 150 năm về trước, sôđa bắt đầu được sản xuất bằng phương pháp hóa công nghệ. Một người Pháp là Lơ Blan đã tìm ra quy trình đầu tiên sản xuất sôđa. Nhưng từ năm 1870, phương pháp của người Bỉ là Solvay có lợi nhuận lớn hơn đã đẩy lùi được phương pháp Lơ Blan và năm 1916: nhà máy cuối cùng sản xuất theo phương pháp này đã bị đóng cửa.

Sôđa có ý nghĩa cực kỳ quan trọng trong nền kinh tế quốc dân. Nó được dùng để sản xuất các chất tẩy rửa và chất làm

sạch trong công nghiệp thủy tinh và công nghiệp dệt. Trong ngành luyện kim, người ta dùng nó để tách lưu huỳnh ra khỏi sắt và thép; sôđa được dùng trong sản xuất silicat natri, photphat và nitrat nhôm, men sứ, sơn dầu, và công nghiệp dược phẩm. Công nghiệp da, cao su, đường; sản xuất thực phẩm, vật liệu nhiếp ảnh cũng cần đến sôđa. Nó còn là một thành phần không thể thiếu trong việc làm sạch nước.

Những phản ứng xảy ra trong nhiều thiết bị công nghệ được thể hiện bằng hai phương trình hóa học. Đầu tiên, người ta điều chế amôn hidrocacbonat NH_4HCO_3 từ amoniac, dioxit cacbon và nước. Chất này khi tương tác với dung dịch muối ăn sẽ cho natri hidrocacbonat $NaHCO_3$ và clorua amôn NH_4Cl:

$$NaCl + NH_4HCO_3 \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Natri hidrocacbonat khó hòa tan sẽ kết tủa xuống; được tách ra bằng cách lọc và sau khi nung, nó sẽ chuyển thành natri cacbonat.

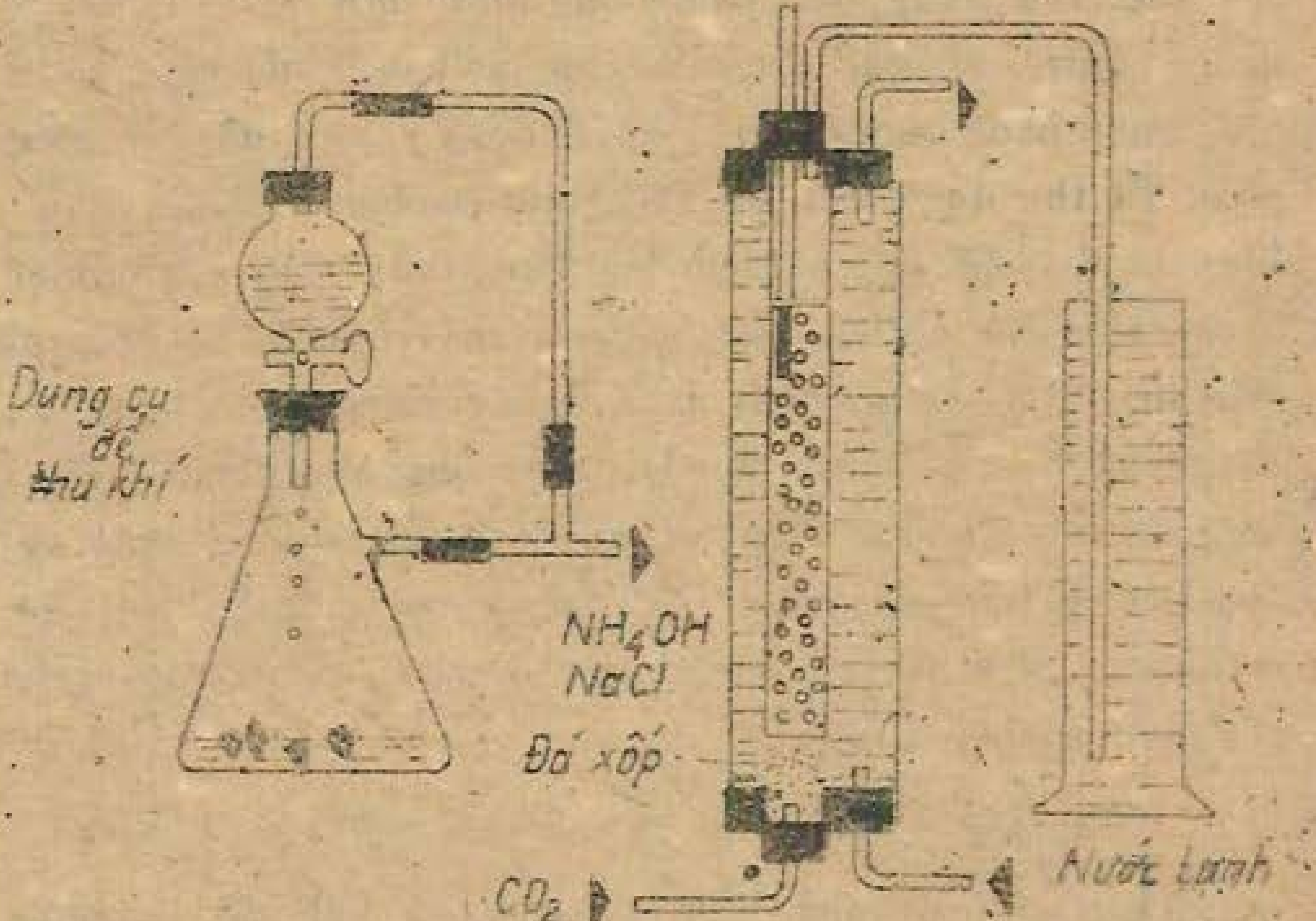
$$2NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Việc thu hồi được amoniac và một phần dioxit cacbon làm cho quy trình này đặc biệt kinh tế.

Điều chế sôđa

Để làm thí nghiệm này, người ta dùng dụng cụ để điều chế dioxit cacbon (khí cacbonic) ở áp suất không lớn. Nối một ống hình chữ T vào nhánh dẫn khí của dụng cụ này; có một đầu gấp khúc nối liền với phễu nhỏ giọt (xem hình vẽ). Dioxit cacbon thu được khi cho những cục đá tác dụng với dung dịch axit clohidric 20%. Để điều chỉnh lượng khí tạo thành, nối bình rửa khí đựng đầy nước vào dụng cụ tạo khí. Điôxit cacbon cần phải

đi qua bình phản ứng dưới dạng những bọt nhỏ. Để làm được điều này, chúng ta hãy mua ngoài cửa hàng một hòn đá xốp không lớn lắm dùng trong bộ phận thổi khí cho bể cá [1]. Lấy dũa dũa nó thành hình tròn để tương ứng với ống thủy tinh có đường kính trong 15 – 20 mm (ống để đốt có chiều dài khoảng 30 cm). Gắn ống dẫn khí với viên đá bằng keo bền nước. Đường kính của ống này không được dưới 6mm. Trước khi lắp dụng cụ, cần phải thử lại tính thẩm thấu của viên đá bằng cách nhúng nó vào nước và thổi không khí qua nó. Giữ chặt bình phản ứng trên giá đỡ. Lượng dioxit cacbon dư bay hơi vào không khí qua ống hở phía trên. Nếu như có thiết bị thích hợp, có thể làm xung quanh bình phản ứng một lớp áo làm lạnh (vì nhiệt độ khi phản ứng không được vượt quá 30°C). Đóng phía trên bình phản ứng bằng một nút có hai lỗ ; một lỗ cắm nhiệt kế và lỗ kia cắm một ống dẫn (như trên hình vẽ). Nhưng cũng có thể dùng thiết bị đơn giản hơn.



(1) Chẳng hạn một cục đá bọt hoặc đá tui.

Nếu ống có chiều dài 30cm và đường kính 2cm thì chúng ta dùng 60ml dung dịch phản ứng. Có thể điều chế dung dịch này bằng hai cách : hoặc trộn 20ml dung dịch amôn hidroxit đậm đặc với 40ml dung dịch muối ăn bão hòa (14g NaCl trong 40ml nước hoặc hòa tan đến bão hòa muối ăn trong dung dịch amôn hidroxit đậm đặc.

Khoảng 20 phút sau, kể từ lúc bắt đầu thí nghiệm, dung dịch bị đục. Đó là natri hidrocacbonat bắt đầu tách ra. Cần phải theo dõi phản ứng trong ống một cách cẩn thận, vì muối lắng xuống có thể bịt kín các lỗ nhỏ của viên đá. Do hiện tượng này áp suất khí trong bình rửa và trong dụng cụ tạo khí sẽ tăng lên. Cần phải tháo rời ống phản ứng với bình rửa khí và bóp chặt ống cao su đó, ngừng việc tạo thành dioxit cacbon.

Để yên dung dịch trong ống một thời gian nữa cho thật nguội ; natri hidrocacbonat tiếp tục tách ra. Cuối cùng lọc và làm khô muối bằng cách ép giữa hai tờ giấy lọc và để chỗ nóng vừa phải. Ta thu được trên 5g natri hidrocacbonat và cần phải nung. Cho nó vào một ống nghiệm làm bằng thủy tinh chịu nhiệt, đậy bằng chiếc nút có lắp sẵn ống dẫn khí và kẹp chặt trên giá đỡ. Đầu tiên, dun nóng mạnh natri hidrocacbonat trên ngọn lửa đèn cồn. Khí thoát ra được thu lại trong ống nén khí. Chứng minh rằng đó chính là dioxit cacbon nhờ que đóm đang cháy và phản ứng tương tác với nước vôi. Trong ống nghiệm còn lại natri cacbonat : chất này khi tác dụng với axit clohidric loãng lại tách ra dioxit cacbon :

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

Theo phương pháp Solvay, người ta tái sinh amoniac bằng cách trộn dung dịch amôn clorua với sữa tươi. Thêm một chút vôi tôi vào ống nghiệm đựng vài mililit dung dịch amôn clorua :

chúng ta sẽ phát hiện được amoiac thoát ra bằng một phương pháp quen thuộc :

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3\uparrow$$

Sôđa khan là chất bột màu trắng, hút ẩm, hòa tan rất tốt trong nước hơi nóng. Dung dịch sôđa cho phản ứng kiềm. Sôđa thu được ở dạng kết tinh, nếu như được lắng từ dung dịch ở độ dưới 32°C. Sôđa tinh thể có công thức $Na_2CO_3.10H_2O$. Điều đó có nghĩa là khi kết tinh 1 mol natri cacbonat luôn luôn kèm theo 10 mol nước kết tinh. Khi để lâu, những tinh thể trong suốt bị che phủ bằng một lớp ánh trắng. Nhờ sự «phong hóa», chúng bị mất nước và trên bề mặt còn lại natri cacbonat khan.

2. MÁU CỦA HÓA HỌC

Không có axit nào cần thiết hơn và được sử dụng thường xuyên hơn axit sunfuric. Người ta dùng nó chủ yếu như một bán thành phẩm : nhiều xí nghiệp sản xuất axit sunfuric chế biến tiếp nó trong những quá trình khác nhau.

Gần một nửa tổng sản lượng axit sunfuric ở Cộng hòa dân chủ Đức (khoảng nửa triệu tấn trong một năm) được dùng trong hai ngành kinh tế: sản xuất sợi tổng hợp và supephotphat. Axit sunfuric còn cần thiết đối với các ngành sản xuất chất nhuộm, chất nổ, chất bảo quản, chất độc hóa học (các loại nông dược), thuốc chữa bệnh và chất tẩy rửa.

Axit sunfuric đậm đặc cũng cần thiết đối với hầu hết các xí nghiệp thuộc công nghiệp luyện kim và khai thác mỏ để làm giàu quặng. Trong công nghiệp, axit sunfuric đậm đặc dùng để làm khô các chất khí (chúng ta đã biết điều này qua các thí nghiệm); và cũng nhờ axit sunfuric mà có thể tách các tạp chất từ dầu mỏ. Cuối cùng, axit sunfuric dùng làm chất điện ly trong các acquy chì.

Không phải ngẫu nhiên mà các kế hoạch phát triển công nghiệp hóa chất trong tương lai của bất cứ nước nào cũng phải tăng sản lượng axit sunfuric và một số rất lớn thiết bị dùng vào mục đích này.

Lưu huỳnh và các hợp chất của nó

Lưu huỳnh rất phổ biến trên Trái đất. Có nhiều vỉa lưu huỳnh ở trạng thái tự do ở Mêhicô, Ba Lan, bán đảo Sixili, Mỹ, Liên Xô và Nhật Bản. Những vỉa lưu huỳnh ở Ba Lan đứng thứ hai trên thế giới, được đánh giá là 110 triệu tấn và hầu như không thua lưu huỳnh Mêhicô. Quặng ở Ba Lan được đánh giá xong từ năm 1951 và việc chế biến bắt đầu vào năm 1957. Năm 1970 đã khai thác 2,6 triệu tấn, sau đó lượng khai thác hàng năm đạt 5 triệu tấn.

Lưu huỳnh có trong thành phần của nhiều khoáng chất khác nhau: có thể phát hiện ra nó trong nước biển dưới dạng sunfat. Cơ thể động vật và thực vật chứa lưu huỳnh liên kết trong protein. Trong than được tạo thành từ thực vật, người ta cũng gặp lưu huỳnh liên kết trong các hợp chất hữu cơ hoặc dưới dạng các hợp chất với sắt (pirit FeS_2). Than nâu có thể chứa tới 6% lưu huỳnh. Công nghiệp chế biến than ở Cộng hòa dân chủ Đức trong khi làm sạch khí lò cốc, khí than ướt... thu hồi hàng năm 100.000 tấn lưu huỳnh.

Hãy hòa tan lưu huỳnh

Hơi lưu huỳnh tác dụng với than nóng đỏ tạo thành đisunfua cacbon (sunfua cacbon) CS_2 -- một chất lỏng rất dễ cháy có mùi khó ngửi. Nó là chất không thay thế được trong sản xuất tơ, sợi nhân tạo. Như ta đã biết, lưu huỳnh không hòa tan trong

nước và chỉ hòa tan lượng không đáng kể trong benzen, rượu hoặc ete, hòa tan rất tốt trong sunfua cachon.

Nếu như làm bay hơi chậm dung dịch của một lượng nhỏ lưu huỳnh trong sunfua cachon trên một tấm kính đồng hồ thì ta sẽ thu được những tinh thể lớn gọi là *lưu huỳnh hình thoi* hoặc *lưu huỳnh α*. Nhưng chúng ta cũng đừng quên tính dễ bắt cháy và tính rất độc của sunfua cachon, cho nên phải tắt tất cả những đèn khí và đặt tấm kính đồng hồ trong tủ hút hoặc trước cửa sổ.

Một dạng khác của lưu huỳnh là lưu huỳnh *đơn tà* hoặc *lưu huỳnh – β*, thu được nếu kiên trì kết tinh những hình kim dài chừng 1 cm từ toluen (toluen cũng rất dễ cháy !).

Cẩn thận ! chất độc !

Như ta đã thấy, trong thiên nhiên thường gặp lưu huỳnh trong các hợp chất với kim loại dưới dạng sunfua kim loại.

Sắt sunfua FeS là chất màu xanh , được dùng phổ biến trong các phòng thí nghiệm. Ta sẽ điều chế được nó nếu như trộn 20g bột sắt nguyên chất với 11g bột lưu huỳnh (lưu huỳnh hoa) và đun nóng trên một khay chịu lửa. Khuấy trộn để nung được đồng đều. Sau khi để lạnh, ta sẽ thu được kết tủa rắn.

Sắt sunfua dùng để sản xuất sunfua hidro, người ta sử dụng nó trong phân tích hóa học để làm kết tủa kim loại. Ta cho vào ống nghiệm một chút (bằng hạt đậu) sắt sunfua vừa thu được và thêm axit clohidric loãng. Các chất sẽ tác dụng với nhau, cùng với sự tách mạnh chất khí :

$$FeS + 2HCl \longrightarrow H_2S\uparrow + FeCl_2$$

Từ ống nghiệm, bốc lên mùi trứng thối rất khó ngửi. Đó là sunfua hidro bay hơi. Nếu cho khí này qua nước, nó sẽ tan

một phần. Một axit yếu được tạo thành, dung dịch đó gọi là *nước sunfuhidric,*

Khi làm việc với sunfua hidro phải vô cùng thận trọng, vì chất khí này cũng gần độc như axit xianhidric. Chất khí này làm liệt đường hô hấp và gây tử vong nếu như nồng độ sunfua hidro trong không khí là 1,2 — 2,8mg/1. Cho nên những thí nghiệm với sunfua hidro chỉ được tiến hành ngoài trời hay trong tủ hút. Rất may là khứu giác của con người nhạy cảm với sunfua hidro cả khi nồng độ của nó trong không khí là 0,000 0001mg/1. Nhưng nếu thở lâu dài sunfua hidro thì thần kinh khứu giác bị t ệt và không thể trông cậy vào khứu giác của chúng ta nữa.

Sunfua hidro được phát hiện bằng phương pháp hóa học nhờ giấy thử tẩm chì ẩm. Để làm giấy này, người ta nhúng giấy lọc vào dung dịch chì axetat hoặc nitrat loãng, sấy khô và cắt ra thành từng băng có chiều rộng 1cm (Cẩn thận! Các muối chì đều độc!). Sunfua hidro tác dụng với ion chì, tạo thành chì sunfua màu đen:

$$Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS\downarrow$$

Ta dùng những băng giấy thử chứa chì khác đã được chuẩn bị để làm các thí nghiệm với sunfua hidro thiên nhiên — kiểm tra sự có mặt của sunfua hidro trong các thực phẩm bị hư hỏng (thịt, trứng) hoặc nghiên cứu không khí trên các hố rác và trong chuồng gia súc.

Chúng ta nên điều chế sunfua hidro để làm thí nghiệm theo phương pháp khô, vì trong trường hợp này dễ dàng điều chỉnh dòng khí và dừng được vào thời gian cần thiết. Để thực hiện được mục đích này, chúng ta làm nóng chảy khoảng 25g parafin (mẩu nến) trong một chén sứ và trộn với khối nóng chảy của

15g lưu huỳnh hoa. Sau đó bỏ đèn khí đi và khuấy trộn hỗn hợp tới khi đông cứng lại. Nếu ta ngừng khuấy trộn sớm thì những hạt lưu huỳnh sẽ phân bố không đồng đều trong parafin đông đặc. Nghiền khối rắn đó và giữ cho thí nghiệm sau.

Khi cần điều chế sunfua hidro, ta nung nóng vài cục hỗn hợp parafin với lưu huỳnh trong ống nghiệm có ống dẫn khí tới nhiệt độ trên 170°C. Khi tăng nhiệt độ, khí bốc ra mạnh, còn nếu bỏ đèn khí đi thì khí cũng ngừng lại. Trong quá trình phản ứng hidro của parafin sẽ tác dụng với lưu huỳnh, tạo thành sunfua hidro. Trong ống nghiệm còn lại cácbon, ví dụ:

$$C_{40}H_{82} + 41S \longrightarrow 41H_2S + 40C$$

Điều chế sunfua

Để xem xét màu sắc của sunfua kim loại lắng xuống thành kết tủa, ta cho sunfua hidro đi qua dung dịch của các muối kim loại khác nhau. Sunfua mangan, kẽm, coban, niken và sắt sẽ kết tủa nếu trong dung dịch tạo ra được môi trường kiềm (chẳng hạn thêm amôn hidroxit. Trong dung dịch axit clohidric, sunfua chì, đồng, bismut, cadmi, antimon và thiếc sẽ kết tủa. Ghi lại những quan sát của chúng ta vào một bảng để dùng trong các thí nghiệm sau.

Sự cháy của sunfuahidro

Sau khi đã thử trước khí nổ, chúng ta hãy làm thí nghiệm với sunfua hidro đi ra từ cuối của một ống thủy tinh uốn cong. Sunfua hidro cháy với ngọn lửa xanh nhạt, có quầng xanh da trời.

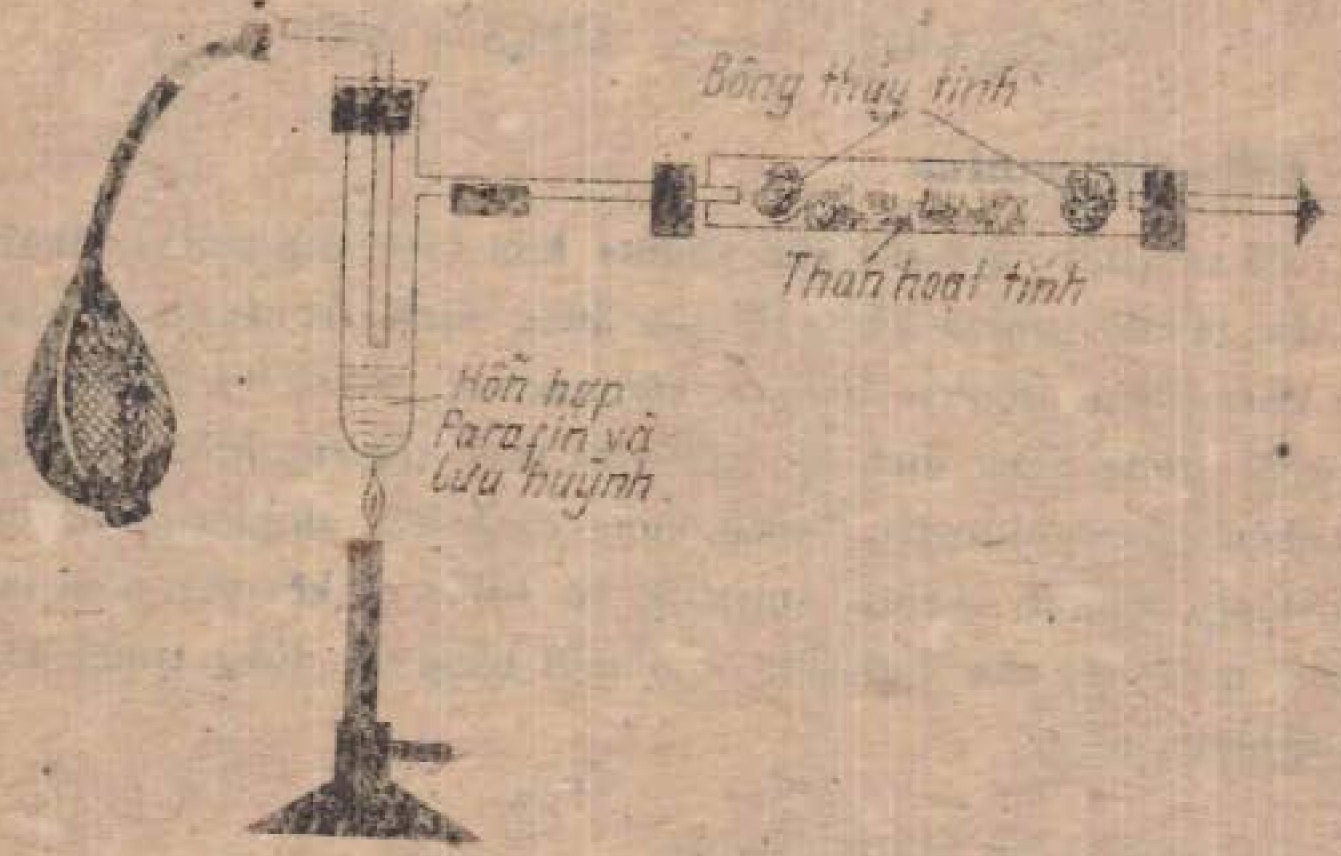
$$2H_2S + 3O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2SO_2\uparrow$$

Do sự cháy tạo thành oxit lưu huỳnh (IV) hay khí sunfurơ. Dễ dàng nhận ra khí này do mùi khó chịu hoặc do hiện tượng làm giấy quỳ xanh ẩm trở nên đỏ.

Khi không đủ oxi, sunfua hidro chỉ bị oxi hóa đến lưu huỳnh. Than hoạt tính xúc tác cho phản ứng này. Phương pháp này thường được dùng để làm sạch khí công nghiệp mà hàm lượng lưu huỳnh trong đó không quá $25 g/m^3$:

$$2H_2S + O_2 \longrightarrow 2H_2O + 2S$$

Lặp lại quá trình này không khó khăn gì. Sơ đồ thiết bị biểu diễn trên hình vẽ. Chủ yếu là không khí và sunfua hidro khí đi qua than hoạt tính phải có tỷ lệ 1 : 3. Lưu huỳnh vàng sẽ tách ra trên than.



Có thể làm than hoạt tính sạch hết lưu huỳnh bằng cách rửa trong sunfua cacbon. Trong kỹ thuật người ta thường hay dùng dung dịch amôn sunfua $(NH_4)_2S$ vào mục đích này.

Hai phương pháp cho một sản phẩm

Lưu huỳnh cháy với ngọn lửa xanh nhạt. Lúc đó tạo thành chất khí không màu có mùi xốc ; đó là oxit lưu huỳnh (IV) SO_2.

Oxit này độc và kích thích đường hô hấp, cho nên ta cần tránh hít thở phải nó.

Thí nghiệm với axit sunfurơ

Oxit lưu huỳnh (IV) — khí sunfurơ — hòa tan rất tốt trong nước, tạo thành axit sunfurơ :

$$H_2O + SO_2 \rightleftharpoons H_2SO_3$$

Nó giết chết vi khuẩn và có tác dụng tẩy trắng. Tại các nhà máy sản xuất bia và rượu nho, người ta hun các thùng chứa bằng lưu huỳnh. Người ta cũng tẩy trắng những chiếc giỏ đan từ cành liễu ; tẩy len, rơm, bông, tơ bằng khí sunfurơ. Chẳng hạn có thể tẩy được những vết nước quả, nhựa cây bằng cách giữ trong một thời gian dài chỗ bị bẩn đã thấm nước trong hơi của lưu huỳnh đang cháy.

Ta hãy kiểm tra tác dụng tẩy trắng của axit sunfurơ. Cho các vật có mầu khác nhau (hoa, mảnh vải ẩm, giấy quỳ ẩm v.v.) vào trong một ống hình trụ đã đốt lưu huỳnh một lúc, đậy chặt bằng nắp thủy tinh và chờ một thời gian.

Ai đã từng học về cấu tạo nguyên tử của các nguyên tố đều biết rằng ; trong nguyên tử lưu huỳnh, ở quỹ đạo ngoài cùng có sáu điện tử hóa trị. Cho nên trong các hợp chất, tối đa lưu huỳnh có hóa trị 6. Mức độ oxi hóa đó tương ứng với oxit lưu huỳnh (VI) có công thức SO_3. Đó là anhidrit của axit sunfuric :

$$H_2O + SO_3 \rightleftharpoons H_2SO_4$$

Khi đốt lưu huỳnh ở điều kiện thường luôn luôn thu được oxit lưu huỳnh (IV). Nếu như có tạo thành một lượng oxit lưu huỳnh (VI) nào đó thì thường nó cũng bị phân hủy ngay dưới tác dụng của nhiệt thành oxit lưu huỳnh (IV) và oxi :

$$2SO_3 \xrightarrow{\text{đốt nóng}} 2\,SO_2 + O_2$$

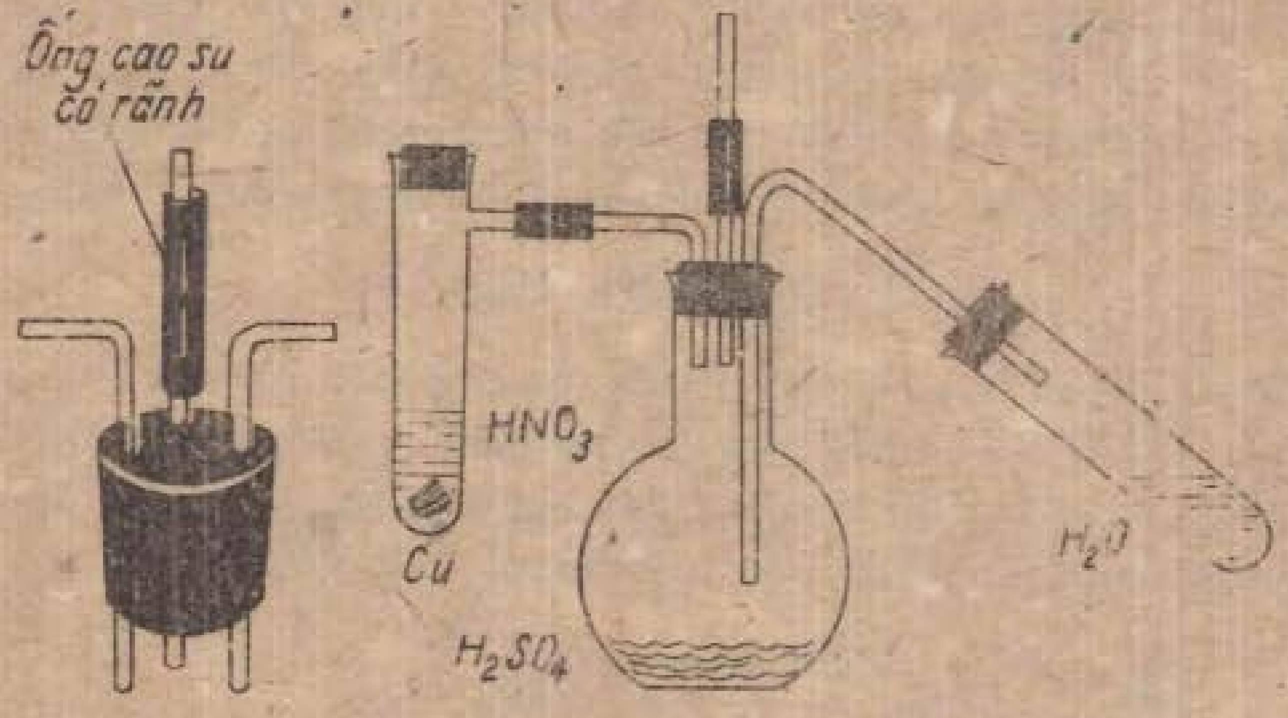
Trong sản xuất axit sunfuric, vấn đề chủ yếu là chuyển hóa SO_2 thành SO_3. Ngày nay để thực hiện quá trình này, người ta dùng hai phương pháp: phương pháp buồng (hay đúng hơn, phương pháp tháp) và phương pháp tiếp xúc.

Phương pháp buồng

Ta hãy làm một bình lớn (bình cầu đáy tròn 500 ml) bằng oxit lưu huỳnh (IV) SO_2; bằng cách đặt vào đó một thời gian một cục lưu huỳnh đang cháy hoặc đưa khí từ dụng cụ phát sinh vào bình. Oxit lưu huỳnh (IV) có thể điều chế tương đối dễ dàng bằng cách cho axit sunfuric đậm đặc nhỏ giọt vào dung dịch natri sunfit đậm đặc Na_2SO_3. Axit sunfuric mạnh hơn sẽ đẩy axit yếu hơn ra khỏi muối của nó.

Khi bình ấy đã đầy khí, đóng bình bằng một nút có ba lỗ. Một lỗ, như thấy trên hình vẽ, lắp một ống thủy tinh uốn cong thành góc vuông, nối với một ống nghiệm có nhánh, trong đó có sự tương tác giữa mẫu đồng và axit nitric tạo thành oxit nitơ (IV):

$$4HNO_3 + Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2\uparrow$$



Nồng độ của axit cần vào khoảng 66% khối lượng. Chú ý : NO_2 là một chất rất độc.

Qua lỗ thứ hai, lắp một ống thủy tinh, có một đầu cắm vào một ống nghiệm để hơi nước đi qua sau này. Tại lỗ thứ ba, lắp một đoạn ống ngắn có van Bunsen: đó là một đoạn ống cao su ngắn có rãnh. Đầu tiên, một luồng oxit nitơ mạnh tràn vào bình (Cẩn thận ! Độc !). Nhưng phản ứng lúc này chưa xảy ra. Trong bình là hỗn hợp khí NO_2 màu nâu và SO_2 không màu. Chỉ khi ta cho hơi nước đi qua, thì sự thay đổi màu sắc chứng tỏ phản ứng đã bắt đầu. Dưới tác dụng hơi nước, oxit nitơ (IV) sẽ oxi hóa oxit lưu huỳnh (IV) đến oxit lưu huỳnh (VI) và chất này lập tức tác dụng với hơi nước chuyển hóa thành axit sunfuric :

$$2NO_2 + 2SO_2 \rightarrow 2NO + 2SO_3$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Ở đáy bình, nước ngưng không màu sẽ đọng lại. Khí và hơi nước dư sẽ đi qua van Bunsen. Đổ chất lỏng không màu từ bình vào ống nghiệm, thử phản ứng axit bằng giấy quỳ và phát hiện ion sunfat SO_4^{2-} của axit sunfuric thu được bằng cách thêm dung dịch bari clorua. Kết tủa trắng, dày của bari sunfat cho ta thấy thí nghiệm đã thành công.

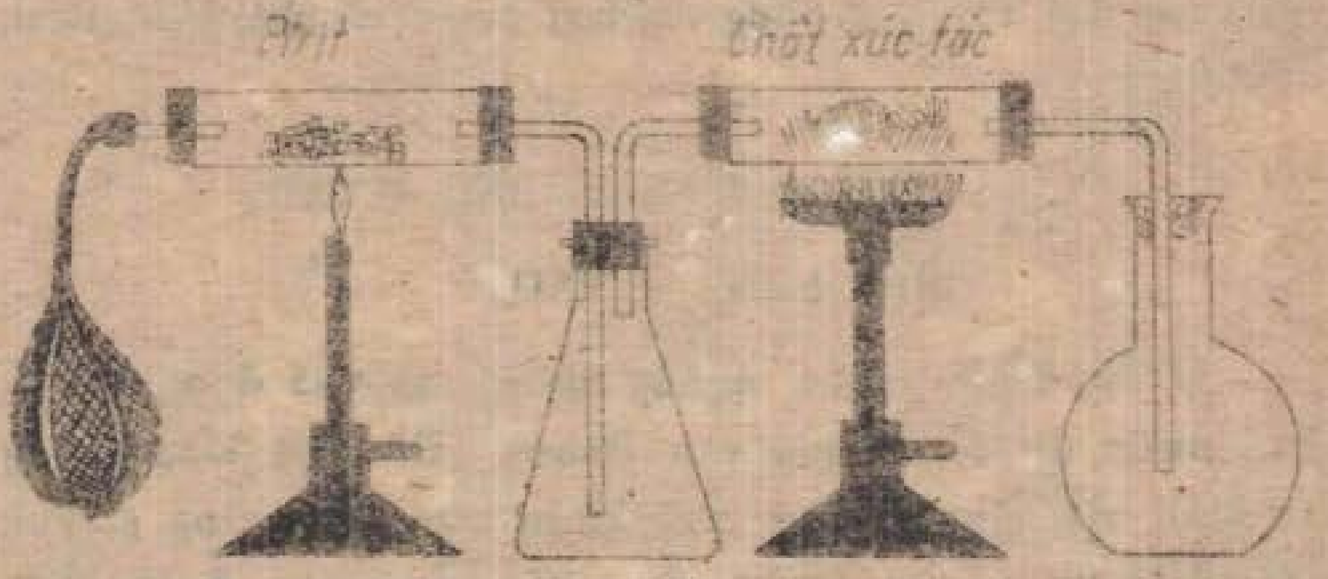
Người ta sản xuất axit sunfuric trong kỹ thuật theo nguyên lý này nhưng với quy mô lớn hơn nhiều. Trước đây, buồng phản ứng được lót chì vì chì bền với tác dụng của hơi axit sunfuric. Trong các thiết bị dạng tháp hiện nay, người ta dùng các thiết bị phản ứng trên cơ sở sành sứ. Nhưng ngày nay, một lượng axit sunfuric lớn hơn được sản xuất theo phương pháp tiếp xúc.

Phương pháp tiếp xúc

Trong sản xuất axit sunfuric người ta dùng các nguyên liệu khác nhau. Chỉ mới đây Cộng hòa dân chủ Đức mới bắt đầu sử dụng lưu huỳnh nguyên chất. Trong đa số trường hợp, tại các xí nghiệp, người ta điều chế oxit lưu huỳnh (IV) bằng cách đốt quặng sunfua. Trong các lò ống quay hoặc trong lò nhiều tầng, pirit tác dụng với ôxi của không khí theo phương trình sau :

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Oxit sắt (III) tạo thành được loại ra khỏi lò dưới dạng xỉ và được chế biến tiếp tại các xí nghiệp sản xuất gang.



Lấy cối giã vụn vài cục pirit và để chúng vào trong một ống bằng thủy tinh chịu nhiệt, hai đầu đậy bằng nút có đục lỗ. Sau đó dùng đèn khí đốt mạnh ống, đồng thời nhờ quả bóp cao su, bơm không khí qua ống. Để bụi bay từ khí đốt lắng xuống, cho nó đi qua một bình thủy tinh rỗng, và từ đó qua một ống thủy tinh chịu nhiệt thứ hai có chất xúc tác và đun nóng đến 400—500°C. Trong kỹ thuật người ta thường dùng xúc tác là oxit vanadi (V) V_2O_5 hoặc natri vanadat $NaVO_3$; nhưng ở đây chúng ta dùng oxit sắt Fe_2O_3 (III) đỏ. Rắc oxit sắt (III) nghiền mịn trên bông

thủy tinh phân bố trong ống thành lớp dày 5cm. Đầu tiên, đốt nóng ống chứa xúc tác đến nóng đỏ. Trên xúc tác, oxit lưu huỳnh (IV) tác dụng với oxit của không khí tạo thành oxit lưu huỳnh (VI).

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

mà chúng ta nhận ra được nhờ tính chất tạo thành sương mù trong không khí ẩm. Thu SO_3 vào bình rỗng, trộn với một lượng nhỏ nước và lắc mạnh. Ta sẽ thu được axit sunfuric — có thể chứng minh sự có mặt của nó theo phương pháp nói trên.

Cũng có thể cho pirit và chất xúc tác vào cùng một ống nhưng ngăn cách bằng một miếng bông thủy tinh. Có thể làm thí nghiệm ngay trong một ống nghiệm có nhánh. Cho pirit xuống tận đáy ống nghiệm, tiếp đó là lớp bông thủy tinh và trên cùng là bông thủy tinh có xúc tác. Không khí đưa từ trên xuống qua một ống, tới sát gần xúc tác. Lắp vào ống nhánh một ống thủy tinh uốn, cắm vào một ống nghiệm.

Nếu như không có pirit, có thể điều chế oxit lưu huỳnh (IV) trong ống nghiệm có nhánh từ sunfit hay natri hidrosunfit và axit sunfuric, sau đó cho khí thu được đi trên xúc tác cùng với dòng không khí hoặc oxi. Cũng có thể dùng oxit crôm (III) đã nung trong chén sắt và nghiền nhỏ trong cối làm xúc tác. Để thực hiện điều này, có thể tẩm dung dịch sắt (II) sunfat vào những viên đất sét và nung mạnh. Lúc đó trên đất sét sẽ tạo thành bột oxit sắt (III) mịn.

Axit từ thạch cao

Nếu ít sunfua kim loại (ví dụ như ở Cộng hòa dân chủ Đức) thì nguyên liệu ban đầu để sản xuất axit sunfuric có thể là anhidrit $CaSO_4$ và thạch cao $CaSO_4 . 2H_2O$. 60 năm về trước, Muller và

Kiine đã tìm ra phương pháp sản xuất oxit lưu huỳnh (IV) từ các nguyên liệu này.

Phương pháp sản xuất axit sunfuric có ý nghĩa trong tương lai, vì axit sunfuric là một sản phẩm hóa chất phổ biến nhất. Các thiết bị sản xuất axit sunfuric từ thạch cao chế tạo tại Cộng hòa dân chủ Đức rất nổi tiếng và được đánh giá cao trên thị trường thế giới.

Dùng nhiệt độ cao (dưới 2000°C) có thể phân hủy các sunfat. Muller đã xác định được rằng, nhiệt độ phân hủy canxi sunfat có thể giảm xuống tới 1200°C nếu như bổ sung thêm than cốc nghiền nhỏ. Lúc đầu, ở 900°C, cốc khử canxi sunfat thành sunfua, và ở 1200°C, sunfua sẽ tác dụng với sunfat chưa bị phân hủy, tạo thành oxit lưu huỳnh (IV) và vôi sống :

$$CaSO_4 + 2C \xrightarrow{900°C} CaS + 2CO_2$$

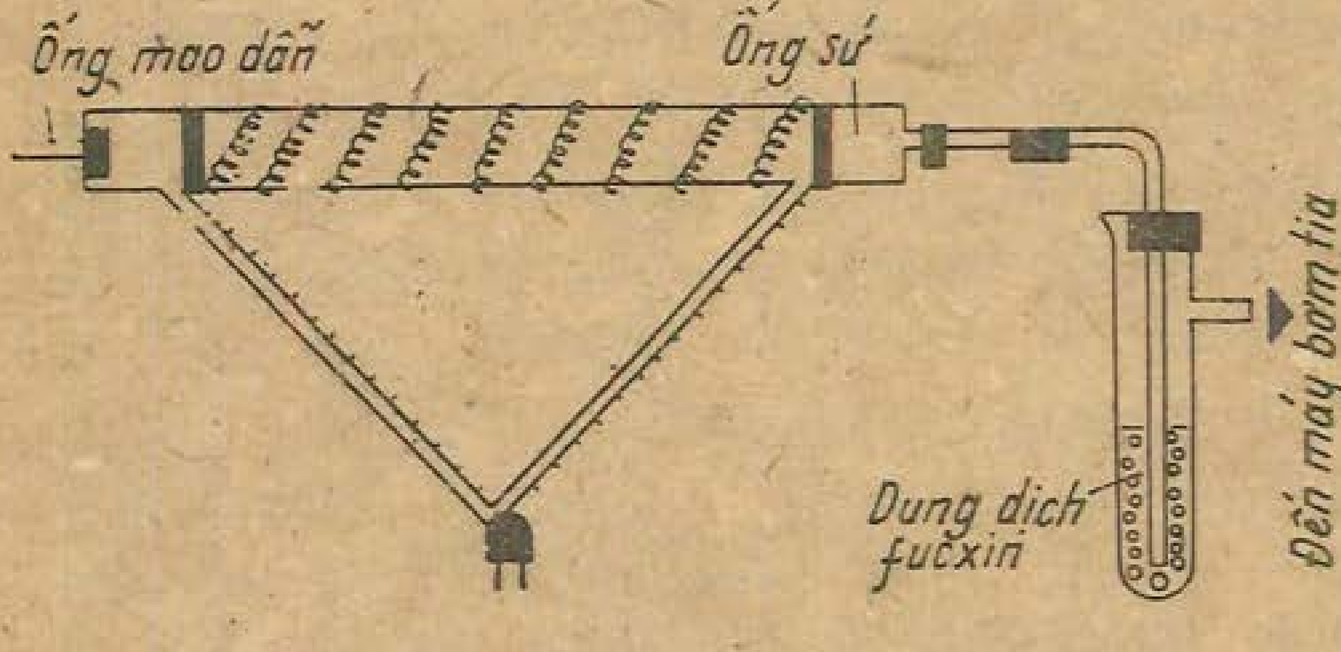
$$CaS + 3CaSO_4 \xrightarrow{1200°C} 4CaO + 4SO_2$$

Chỉ có thể phân hủy canxi sunfat, trong những điều kiện phòng thí nghiệm khi dùng nhiệt độ cao một cách thích hợp. Ta sẽ làm thí nghiệm với dụng cụ tương tự như dụng cụ dùng để đốt pirit, chỉ có điều là ống đốt bằng sứ hoặc bằng sắt. Đậy ống bằng nút có bọc vải amian để bảo ôn. Qua lỗ của nút đầu tiên lắp một mao quản và qua nút thứ hai lắp một ống thủy tinh nối với bình rửa khí, đựng một nửa nước hoặc dung dịch Fuchsin.

Chúng ta chuẩn bị hỗn hợp phản ứng như sau : Nghiền trong cối 10g thạch cao, 5g cao lanh và 1,5g bột than hoạt tính. Làm khô hỗn hợp bằng cách đun nóng một thời gian trong chén sứ ở 200°C. Sau khi làm lạnh (tốt nhất là trong bình làm khô), cho hỗn hợp vào giữa ống và nung. Cần chú ý để hỗn hợp

nguyên liệu đừng bịt kín tiết diện ngang của ống. Sau đó, đốt mạnh ống bằng hai ngọn đèn khí (một ngọn dưới, một ngọn nghiêng lên trên) và khi ống đã nóng đỏ, cho một dòng không khí không mạnh lắm đi qua toàn hệ. Mười phút sau, do tạo thành axit sunfurơ, dung dịch Fuchsin trong bình rửa bị mất màu. Tắt bơm hút (bằng dòng nước) và ngừng đun.

Chúng ta cũng có thể tạo ra nhiệt độ cao nếu có thể cuốn ống sứ bằng dây điện trở 750—1000 W thật sát nhau (xem hình vẽ). Cuối đoạn dây nối vào một dây đồng cỡ lớn, cũng quấn nhiều lần xung quanh ống, sau đó cách nhiệt bằng những hạt cườm sứ và nối vào phích cắm (cần thận khi làm việc với điện áp 220V !). Tất nhiên, nguồn cấp nhiệt có thể là đèn khí hoặc đèn hàn.



Trong kỹ thuật, người ta làm việc với hỗn hợp anhidrit, than cốc, đất sét, cát và oxit sắt thiên nhiên Fe_2O_3. Băng tải vít xoắn chuyển phối liệu vào một lò ống quay dài 70m và đốt bằng than cám. Nhiệt độ ở phần cuối lò tại vị trí đốt vào khoảng 1400 °C. Tại nhiệt độ đó, vôi sống tạo thành trong quá trình phản ứng bị chảy ra cùng với đất sét, cát và pirit thiêu kết, kết quả

thu được clinke xi măng. Người ta nghiền clinke đã rắn lại và trộn với vài phần trăm thạch cao. Ximăng pooclăng có chất lượng cao thu được chính là loại thương phẩm. Nếu tiến hành cẩn thận và khống chế quá trình thì từ 100 tấn anhidrit (cộng với đất sét, cát, than cốc, pirit thiêu kết) có thể thu được khoảng 72 tấn axit sunfuric và 62 tấn clinke ximăng.

Cũng có thể điều chế axit sunfuric từ kizerit (magie sunfat $MgSO_4.H_2O$) mà những mỏ muối của Cộng hòa dân chủ Đức đã cung cấp được một lượng lớn đáng kể.

Để làm thí nghiệm, ta cũng dùng thiết bị như để phân hủy thạch cao, nhưng lần này dùng ống bằng thủy tinh chịu nhiệt. Để thu được phối liệu, ta nung 5g magie sunfat trong bát sứ, và 0,5g than hoạt tính trong chén sắt có nắp; sau đó trộn chúng lại và nghiền trong cối cho đến khi thành bột mịn. Cho phối liệu vào một thuyền sứ và đặt vào trong ống phản ứng.

Chất màu trắng thu được lúc cuối thí nghiệm trong thuyền sứ là oxit magie. Trong kỹ thuật, người ta chế biến nó thành ximăng Sorel — là cơ sở để sản xuất xilolit.

Việc thu hồi các sản phẩm quan trọng cho công nghiệp xây dựng như clinke ximăng và xilolit khiến cho việc sản xuất axit sunfuric từ nguyên liệu địa phương rất kinh tế. Việc chế biến các sản phẩm phụ và bán thành phẩm thành nguồn nguyên liệu quý hoặc thành phẩm là nguyên lý quan trọng của công nghiệp hóa chất.

Điều chế xilolit

Trộn oxit magie và mạt cưa khối lượng như nhau với dung dịch magie clorua và đổ lớp như cháo tạo thành, dày 1cm lên

một chiếc khay. Sau 24–48 giờ khối này bị rắn lại như đá. Nó không cháy, có thể khoan, cưa và đóng đinh. Trong xây dựng nhà cửa, xilolit dùng làm vật liệu lát sàn : sợi gỗ, đóng cứng mà không làm đầy khoảng trung gian bằng ximăng Sorel (ximăng magie) ; ép và dán thành tấm dùng làm vật liệu xây dựng nhẹ, cách nhiệt và cách âm (tấm heraklid).

Những silicat quý giá

Sau khi đã xem xét các clorua và sunfat thiên nhiên làm nguyên liệu cơ bản cho sản xuất hóa học, cần nói thêm một chút về các silicat.

Silic là nguyên tố phổ biến thứ hai (sau oxi) trong thạch quyển của hành tinh chúng ta (gần 28%). Người ta gặp nó chủ yếu dưới dạng muối silicat của các kim loại khác nhau, cũng như dưới dạng oxit nguyên chất (thạch cao SiO_2). Anion silicat có thể có công thức đơn giản là $[SiO_4]$ tương tự như sunfat nhưng thường gặp cấu tạo phức tạp như $[Si_4O_{12}]$, $[SiO_3]_n$, $[Si_2O_5]_n$, hoặc $(SiO_2)_n$. Chẳng hạn phenspat là albit có công thức $NaAl[Si_3O_8]$, còn silicat có thớ lớp là caolinh tương ứng với thành phần $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$.

Rất tiếc là thực hiện những thí nghiệm hóa học với silicat không dễ dàng, vì việc điều chế và chuyển hóa silicat thường xảy ra ở nhiệt độ trên 1400°C. Silicat thường không phải là một chất kết tinh, mà ở dạng vô định hình, giống thủy tinh hoặc sứ bị thiêu kết. Trong đó các nhóm nguyên tử có thể tạo thành vòng hoặc gọi là cấu trúc mạng lưới. Những chất này khi hòa tan không bị phá hủy. Thực tế chỉ có axit fluohidric phân hủy được chúng ; điều này đã gây ra những khó khăn lớn trong

môn hóa học phân tích silicat. Mặt khác, những vật liệu silicat có ý nghĩa to lớn, như làm vật liệu xây dựng; và sản lượng xi-măng, thủy tinh và sứ tăng rất nhanh chóng, tương ứng với nhu cầu ngày càng tăng về vật liệu xây dựng. Gần đây người ta đã chế tạo ra những loại vật liệu mới như bêtông bọt và thủy tinh bọt.

Tách axit silicic từ thủy tinh lỏng

Thủy tinh lỏng là dung dịch natri silicat $(Na_2SiO_3)_n$ hoặc kali silicat $(K_2SiO_3)_n$ đặc sánh như sirô. Trộn hợp với các phụ gia khác nhau như đất sét, thạch cao, hoặc mạt cưa, nó có thể dùng để sản xuất mattit. Thủy tinh lỏng được sử dụng rộng rãi làm sơn chịu lửa.

Thêm từng giọt axit clohidric vào ống nghiệm đựng đến nửa thủy tinh loãng. Ta sẽ thấy xuất hiện kết tủa trắng dày đặc của axit silic $(H_2SiO_3)_n$ hoặc anhidrit của nó. Tùy theo mức độ tăng của kết tủa, những tiểu phần của axit silicic tạo thành cấu trúc, trong đó liên kết tất cả nước còn lại. Cuối cùng ở mức độ pha loãng nào đó ta thu được gel rắn, đàn hồi của axit silicic.

Trong những thí nghiệm sau đây, chúng ta hãy xem xét tính chất của silicagel chứa hàm lượng khác nhau. Ta thêm từng giọt axit clohidric vào những chén nhỏ bằng chất dẻo (như nút lọ thuốc chẳng hạn) đựng thủy tinh lỏng với những mức độ pha loãng khác nhau và sắp xếp các chất thu được. Đề nghị bạn đọc tự chọn mức độ pha loãng của thủy tinh lỏng từ nồng độ 1 : 100 đến thủy tinh loãng không pha loãng. Để yên một thời gian sẽ tạo thành các khối đặc sánh, sau đó chuyển thành khối đàn hồi đông tụ hoặc khối rắn gel của axit silicic. Ở đây liên quan đến cách sắp xếp phân tán mịn — keo của axit silicic hoàn toàn bao gồm nước trong cấu tạo của nó.

Gel của axit silicic vừa điều chế — trong đó mỗi phân tử SiO_2 có 300 phân tử H_2O — rất linh động. Nếu mỗi phân tử SiO_2 có 30—40 phân tử H_2O thì gel rắn và có thể thái bằng dao. Sau khi sấy khô bằng cách đun nóng nhẹ, chỉ còn 6 phân tử H_2O trên mỗi phân tử SiO_2 và gel có thể nghiền nhỏ đến trạng thái phân tán mạnh. Ta nghiền nhỏ một mẫu thử như vậy trong cối hoặc xay trong cối xay cà phê cũ; rồi sấy bột trong bát hoặc chén sứ bằng cách đun nóng trên đèn Bunsen. Lúc đó sẽ tạo thành xerogel silic (từ chữ Hy Lạp xeros là sấy khô). Đó là một chất tương đối xốp, có bề mặt riêng rất lớn (tới 800 m^3/g) và có khả năng hấp phụ mạnh. Nhờ tính chất này, gel khô dùng để hấp thụ nước từ khí quyển. Người ta cũng dùng nó để làm khô những thể tích kín, ví dụ bên trong bao bì chứa các máy móc và dụng cụ quý. Trong phòng thí nghiệm, những viên chứa silicagel được đặt vào trong hộp đựng cân phân tích hoặc chất đầy trong những tháp sấy khí. Thông dụng nhất là silicagel xanh do thêm cacbon clorua (II) khan. Khi mất khả năng hút ẩm, gel xanh bị chuyển thành màu hồng. Chúng ta có thể tự mình điều chế gel xanh nếu trộn xerogel với một lượng nhỏ coban clorua (II) nghiền mịn và sấy thật khô.

Ta thử lại khả năng hút ẩm bằng cách đặt một chút gel đã sấy khô lên kính đồng hồ và đặt trong không khí ẩm, chẳng hạn trong bếp hoặc ngoài trời. Cân lại mẫu thử này, lúc đầu qua những khoảng thời gian ngắn (10 phút) và sau đó với khoảng thời gian dài hơn. Trên giấy milimet, lập đồ thị phụ thuộc giữa độ tăng khối lượng vào thời gian, thì đường cong thu được sẽ kết thúc bằng đường nằm ngang, tương ứng với độ bão hòa và chỉ ra mức độ hút nước tối đa. Thực vậy, ở đây độ ẩm tương đối của không khí đã đóng vai trò chính.

Ximăng với chất độn thành bêtông

Không nghi ngờ gì nữa, hiện nay bêtông là một vật liệu xây dựng quan trọng nhất. Lát đường ôtô, tấm sàn, cột, dầm nhà, các cấu kiện trong những tòa nhà ở và các công trình xây dựng phần lớn đều làm bằng bêtông. Các loại bêtông khác nhau về tỷ trọng, độ bền, tính chất cách nhiệt. Điều giống nhau giữa chúng là chúng đều có ximăng và một thời gian sau khi trộn với nước, ximăng hút ẩm và rắn lại. Đó là sự khác nhau cơ bản nhất giữa bêtông và vữa cổ điển, mà sự đóng rắn của nó xảy ra dưới ảnh hưởng của axit cacbonic và tách nước.

Ximăng pooclan có chất lượng cao được sản xuất bằng cách nung hỗn hợp đá vôi, đất sét hoặc macnơ và các phế liệu chứa sắt, ví dụ như xỉ lò cao. Quá trình này xảy ra ở nhiệt độ khoảng 1450°C trong lò ống quay lớn (chiều dài 100m). Thành phần quan trọng của ximăng pooclan là silicat dicanxi và tricanxi, aluminat tricanxi, và aluminatferit tetracanxi. Khi đóng rắn do phản ứng với nước, những hidrat của silicat được tạo thành tương tự như gel silicat mô tả trong chương trước, bị bao bọc các chất độn và có khả năng tạo thành chất rắn như đá.

Sau đó, như chúng ta đã thực hiện một số thí nghiệm về gel mô tả trong những chương trước; các gel đó có những tính chất khác nhau về độ bền tùy theo phương pháp điều chế, đặc biệt tùy theo lượng nước thêm vào; chúng ta có thể tiến hành một vài thí nghiệm đơn giản về quá trình đóng rắn của bêtông.

Trước hết, ta hãy làm một khuôn đơn giản để đúc các thỏi ximăng. Lấy một hộp đựng thuốc lá, dùng mấy mảnh bìa ngăn lại, sao cho thu được những khuôn giống hệt nhau, rộng 1—2 cm và dài bằng chiều dài của hộp. Cho vào từng khuôn riêng biệt hỗn hợp sau đây: 1 phần ximăng pooclan, và 1, 3, 5 hoặc 8 phần cát sạch; 1 phần ximăng pooclan, 2 phần cát

và 2 phần gạch vụn; 1 phần ximăng pooclan, 3 phần cát và 2 đoạn dây thép (kim đan cũ), đặt song song nhau về hai phía của khuôn và nằm giữa bêtông.

Trước khi đổ khuôn, chúng ta hãy thêm vào hỗn hợp một ít nước, để thu được một khối ẩm nhưng vẫn rời nhau (giống như đất ẩm). Đổ hỗn hợp này vào khuôn và nện bằng một chày gỗ nhỏ. Trong suốt hai ngày, phun hoặc rót nước qua một vòi có lỗ rất nhỏ vào ximăng. Hai ngày sau nữa, tháo khuôn, lấy ra những mẫu thử đã đông cứng, đặt 2 đầu của mẫu lên mép của 2 chiếc ghế. Sau đó, hết sức chính xác, kê dưới các thỏi bêtông những chiếc dũa 3 cạnh hoặc những vật khác bằng kim loại có cạnh sắc trên một khoảng cách giống nhau. Dùng một sợi dây thép bền treo vào giữa những thỏi bêtông này các tải trọng, có khối lượng tăng lên dần cho đến khi thỏi bêtông bị gãy.

Trong thí nghiệm khác, chúng ta kiểm tra độ bền của mẫu khi nén bằng cách dùng búa hoặc chiếc đục nhỏ đập lên các thỏi bêtông.

Cuối cùng ta có thể thay đổi lượng nước và mức độ ẩm trong thời gian đóng rắn khi tạo ra các mẫu. Thử nghiệm cho thấy rằng bê tông thu được từ hỗn hợp ban đầu có độ ẩm cao hoặc không làm ẩm khi đóng rắn thì độ bền giảm rất nhiều.

Người ta thu được bê tông cách nhiệt, cách âm ; bêtông chứa khí và bêtông bọt xốp bằng cách thêm vào khối bêtông quánh bột nhôm hay canxi cacbua. Nếu thêm đồng thời chất hoạt động bề mặt, chẳng hạn một chất tẩy rửa nào đó, thì những bọt khí thu được sẽ tạo thành các bọt xốp đặc biệt.

Cùng với bêtông xốp, việc sử dụng thủy tinh xốp và các cấu kiện xây dựng bằng kim loại nhẹ và chất dẻo đã mở ra những khả năng mới được thực hiện thành công trên các công trình xây dựng thử nghiệm.

III. KIM LOẠI — CƠ SỞ CỦA KỸ THUẬT

1. KIM LOẠI VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA CHÚNG

Hầu như tất cả những bộ phận quan trọng nhất của công cụ sản xuất, bắt đầu từ những cơ cấu đơn giản nhất và kết thúc bằng những máy móc phức tạp đều được chế tạo từ kim loại. Mặc dù trong thời gian vừa qua, các chất dẻo được sử dụng rộng rãi đang thay thế dần kim loại, nhưng sản xuất kim loại vẫn ngày một tăng và trong tương lai chủ yếu vẫn từ kim loại chế tạo ra đa số các thiết bị công nghiệp, máy móc, động cơ, dây dẫn điện, nồi hơi cao áp, v.v.

Chúng ta hãy thử kể một số tính chất đặc trưng của kim loại: kim loại có thể đúc, rèn, tán, kéo thành dây, dập, hàn, tiện, khoan, dũa, bào.

Biến thành hợp kim hoặc đưa vào kim loại một lượng nhỏ á kim có thể thu được các vật liệu, đáp ứng được các nhu cầu đặc biệt. Những công cụ để gia công kim loại (dao tiện, mũi khoan, cưa đặc biệt, v.v.) cần phải có độ cứng rất cao, nhưng các lò xo lá và lò xo xoắn, ngược lại, phải đàn hồi đồng thời phải bền cơ học. Bánh răng, trục, bulông và êcu đòi hỏi có độ bền với nứt vỡ đặc biệt; dây cáp và xích cần chịu được sức kéo dãn phi thường; bình cầu, xilanh, nồi hơi cao áp phải chịu được nhiệt độ cao, áp suất lớn và tác dụng của các chất ăn mòn.

Không có kim loại thì cũng không có kỹ thuật điện. Tính dẫn điện tốt đặc trưng cho tất cả các « kim loại thực sự » và không có ở các vật liệu phi kim.

Trong số hơn 90 nguyên tố hóa học có trong tự nhiên, khoảng 65 nguyên tố là kim loại. Một vài nguyên tố như anti-

moan hoặc *chất bán dẫn* gecmani, nằm ở ranh giới giữa kim loại và á kim.

Hai trăm năm về trước, đa số các kim loại này không có ứng dụng thực tế nào. Người ta thấy thỏa mãn với các kim loại thông thường vì về cơ bản dễ điều chế. Chỉ từ khi bước vào thời đại nguyên tử, trong việc chế tạo các máy bay siêu âm và tên lửa, vũ trụ, thì các yêu cầu đối với vật liệu kim loại mới tăng lên rõ rệt. Vào đầu thế kỷ của chúng ta, nhu cầu của công nghiệp hàng không đã dẫn đến việc phát triển sản xuất các kim loại nhẹ: nhôm và magie. Nhiều phát minh đã tạo ra khả năng chế tạo ra những thiết bị để luyện ra những kim loại mà mới đây, ngay tên gọi của nó cũng ít người biết đến. Trước hết đó là titan và ziconi, thường hay gặp nhưng lại phân tán trong các quặng mỏ và hiếm gặp ở dạng quặng nguyên chất. Berili, hafni, indi, niobi, và các kim loại lạ khác cũng có ý nghĩa kỹ thuật.

Uran và plutoni ngày nay dùng làm nhiên liệu cho các lò phản ứng hạt nhân; tại đó, người ta đã thu được hàng tấn *nguyên tố siêu uran* của plutoni. Có thể gọi plutoni là nguyên tố nhân tố nhân tạo, vì thực tế không gặp nó trong thiên nhiên. Do sự phân chia hạt nhân, 1kg plutoni tách ra một lượng năng lượng bằng năng lượng đốt cháy 2500 tấn than đá hoặc khi nổ cũng một lượng như vậy trinitrotoluen.

Tất cả các lực lượng yêu chuộng hòa bình trên thế giới đấu tranh để thực hiện đề nghị của Liên Xô về việc cấm phổ biến vũ khí hạt nhân; giải trừ quân bị nói chung và đấu tranh để mọi dự trữ plutoni chỉ dùng để sản xuất năng lượng hạt nhân vào mục đích hòa bình vì lợi ích của nhân loại.

Sự sắp xếp các kim loại

Có thể viết một cuốn sách rất dày về hóa học thực nghiệm các kim loại và hợp chất của chúng. Cho tới nay, nghiên cứu

một số tính chất của kim loại và muối của chúng nhờ những thí nghiệm không phức tạp lắm, trong trường hợp thuận lợi nhất, chúng ta đã có thể làm một bản tổng kết đa dạng; nhưng không có hệ thống và rất sơ lược. Bây giờ chúng ta hãy chú ý đến việc phân chia các kim loại thành nhóm và các tính chất quan trọng nhất của những nhóm này. Chúng ta hãy xem xét tiếp những phản ứng, nhờ đó có thể xác định được sự có mặt của những kim loại nhất định trong hỗn hợp nhiều chất.

Để làm những thí nghiệm này, chúng ta cần đến những kim loại tinh khiết hoặc hợp kim của chúng, làm từ những đồ dùng bằng kim loại cũ. Vỏ bào kim loại khi tiện hoặc mạt kim loại (khi dũa, cưa), những mẩu dây đồng, những đồng tiền cổ bằng niken và bạc, lá nhôm, những phụ tùng xe đạp mạ crôm bị hỏng, những tấm lá kẽm từ pin đèn đã dùng, đoạn ống dẫn nước cũ, chì từ tấm cực ắcquy hoặc đoạn dây cáp, lá thiếc hoặc quân cờ bằng thiếc, sợi vonfram lấy từ dây tóc bóng đèn bị cháy, chân dây tóc hoặc lưới của đèn điện tử bằng molipđen, anot bằng niken của đèn này. Đó là một số đồ vật (chứ không phải tất cả) có thể lấy ra các mẫu kim loại. Tất nhiên là chúng ta cần một lượng rất nhỏ các kim loại màu quý, lấy ra được từ đống kim loại thải bỏ.

Cùng với những mẫu này, chúng ta cần dùng cả những hợp chất của kim loại có thể tìm kiếm được, cũng như các hóa chất khác, tại những cửa hiệu bán thuốc, bán các mặt hàng sinh hoạt và các cửa hàng chuyên bán các thuốc thử.

Trong hóa học, người ta sắp xếp các kim loại theo vị trí của chúng trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố. Ngoài ra, những nhà thực hành còn phân chia các kim loại thành kim

loại nặng và kim loại nhẹ, kim loại quý và kim loại không quý, kim loại dễ nóng chảy và khó nóng chảy, cũng như phân loại chúng theo các quan điểm khác nữa.

Như ta đã biết, hệ thống tuần hoàn gồm những nhóm, bao gồm phân nhóm chính và phân nhóm phụ của các nguyên tố có tính chất hóa học giống nhau — trong bảng chúng xếp dưới nhau. Trong phân nhóm chính của nhóm một có những kim loại kiềm — liti, kali, natri, rubidi và xezi ; còn trong phân nhóm phụ của nhóm một có đồng, bạc và vàng. Trong phân nhóm chính của nhóm hai có các kim loại kiềm thổ — berili, canxi, magie, stronti, bari, radi và trong phân nhóm phụ có kẽm, cacmi và thủy ngân. Nhóm thứ ba bắt đầu từ á kim bo, sau đó đến các kim loại, tạo thành «trái đất» : nhôm, scandi, itơri, 15 nguyên tố đất hiếm và actini phóng xạ. Trong phân nhóm phụ tương ứng có những kim loại ít được biết đến là gali, indi và tali. Trong phân nhóm chính của nhóm bốn và nhóm năm, tính chất kim loại chỉ phát hiện ở những thành viên cuối cùng của nhóm còn trong phân nhóm chính của nhóm sáu, nhóm bảy và nhóm tám toàn là những á kim. Nhưng những nguyên tố thuộc phân nhóm phụ của các nhóm này trong hệ thống tuần hoàn lại là kim loại. Những kim loại gọi là kim loại chuyển tiếp thuộc phân nhóm phụ của nhóm tám, tạo thành ba phân nhóm vô cùng quan trọng. Ở đây có những kim loại của phân nhóm sắt và platin.

Việc phân chia thành nhóm có thể giải thích được nhờ thuyết nguyên tử, nhưng ở đây, điều đó là thừa. Chúng ta hãy xem xét các tính chất của nhóm và của các kim loại riêng biệt nhờ những thí nghiệm.

Các kim loại kiềm (phân nhóm chính nhóm I)

Kim loại kiềm rất hoạt động hóa học và phản ứng mãnh liệt với nước tạo thành kiềm mạnh. Chúng ta đã làm quen với các muối kali và natri của kim loại kiềm.

Phát hiện các kim loại này bằng phương pháp phân tích rất phức tạp, vì chúng không tạo thành những muối không tan khi tác dụng với những axit thông thường nhất, cho nên phản ứng kết tủa chỉ có thể xảy ra với những chất phức tạp. Người ta cũng chưa biết những phản ứng màu đặc trưng với các chất đơn giản ở trạng thái rắn hoặc trạng thái không hòa tan. Theo màu sắc của ngọn lửa có thể phát hiện định tính kali và natri.

Phát hiện kali và natri

Ta giữ chiếc đũa bằng manhezi trong ngọn lửa không phát sáng của đèn Bunsen cho tới khi màu ban đầu của ngọn lửa biến mất. Sau đó cho lên đũa một chút muối ăn và lại đưa vào ngọn lửa. Lúc này ngọn lửa sẽ bị nhuộm màu vàng rực. Vì màu rất mạnh và natri là tạp chất nhất thiết phải có trong muối, nên bằng cách so sánh màu của ngọn lửa này với màu của ngọn lửa của hợp chất natri tinh khiết, có thể biết nguyên tố này dưới dạng tạp chất hoặc dưới dạng thành phần chính.

Kali nhuộm ngọn lửa thành màu đỏ — tím. Để tránh màu vàng xen lẫn vào do sự có mặt của natri, người ta dùng kính lọc màu xanh (thủy tinh coban). Bằng cách đó có thể kiểm tra hàm lượng kali trong một số muối.

Khi có mặt một lượng nhỏ muối liti, có thể quan sát thấy nguyên tố này đã nhuộm ngọn lửa thành màu đỏ kỳ diệu.

Những kim loại thuộc phân nhóm phụ nhóm I

Ngược lại với kim loại kiềm, đồng, bạc, vàng rất trơ. Chúng có ái lực rất nhỏ đối với oxi, những oxit của chúng rất dễ bị khử và ta thường gặp chúng trong thiên nhiên dưới dạng nguyên tố (nhất là vàng). Tính chất quý của các kim loại này

tăng lên từ đồng đến bạc, từ bạc đến vàng. Đối với các phân nhóm phụ khác thuộc hệ thống tuần hoàn cũng tồn tại một quy luật là khi số thứ tự tăng lên, thì hoạt tính của nguyên tố giảm xuống. Những kim loại thuộc phân nhóm phụ của nhóm I không bị phá hủy bởi axit loãng. Nhưng đồng và bạc hòa tan trong axit nitric mạnh, còn vàng chỉ hòa tan trong *nước cường toan* (hỗn hợp gồm một phần (thể tích) axit nitric và ba phần axit clohidric).

Tính chất chung của kim loại kiềm và các phi kim trong phân nhóm đồng là trong nhiều hợp chất chúng có hóa trị 1 và có độ dẫn điện rất tốt. Thực ra, đôi khi đồng và bạc có hóa trị hai, thậm chí vàng có thể tạo thành hợp chất có hóa trị ba.

Chúng ta hãy nghiên cứu một số tính chất và phản ứng đặc trưng của những kim loại này trong những thí nghiệm sau đây.

Oxi hóa và khử đồng

Dùng kẹp đưa vào ngọn lửa không phát sáng của đèn Bunsen một đoạn dây đồng. Đồng bắt đầu bị oxi hóa mạnh : đầu tiên trên bề mặt xuất hiện màu bị oxi hóa, sau đó đồng bị nhuộm thành màu đen vì tạo thành một lớp oxit đồng (II) CuO. Ở nhiệt độ thường, lớp oxit đồng (I) Cu_2O màu đỏ (thường tồn tại trên bề mặt đồng) xuất hiện rất nhanh chóng.

Nếu đưa đoạn dây đồng đã bị oxi hóa vào vùng khử của ngọn lửa đèn Bunsen (phần trên của hình chóp) thì oxit bị hidro khử và ta nhìn thấy rõ kim loại nguyên chất màu đỏ.

Các hợp chất bay hơi của đồng nhuộm ngọn lửa thành màu xanh lá cây. Chúng ta biết chắc được điều đó, nếu nhúng sợi dây đồng vào axit clohidric sau đó đưa vào phần không phát sáng của ngọn lửa. Trong trường hợp này tạo thành

một lượng nhỏ đồng clorua $CuCl_2$ bay hơi và nhuộm màu cho ngọn lửa.

Sợi dây đồng mỏng nóng chảy trong ngọn lửa không phát sáng của đèn Bunsen ở 1084°C. Để đun nóng một mẫu đồng lớn lên nhiệt độ này cần phải có đèn thổi thủy tinh.

Bất cứ một muối đồng nào cũng có thể dễ dàng bị khử thành đồng kim loại, nếu dùng một đèn hàn đốt cho nó nóng chảy với sôđa trên than gỗ. Chúng ta hãy trộn một lượng rất nhỏ đồng sunfat khan với sôđa khan theo tỷ lệ 1 : 3 và đưa hỗn hợp vào sâu trên một cục than gỗ (sấy khô cả hai muối, bằng cách nung các tinh thể chứa nước trong ống nghiệm hoặc trong chén sứ trên ngọn lửa của đèn Bunsen). Sau đó, đưa hỗn hợp vào ngọn lửa khử của đèn hàn. Một lúc sau làm lạnh hỗn hợp và phát hiện ra những vẩy đỏ của đồng kim loại.

Phát hiện đồng trong hợp kim

Màu sắc chỉ ra sự có mặt của đồng. Nếu trong một hợp kim thấy ánh đỏ hoặc vàng thì chắc chắn trong đó có đồng. Thực ra hợp kim của đồng với bạc thậm chí khi hàm lượng đồng cao lại có màu sắc của bạc. Những đồng tiền cũ, thường gọi là đồng bạc trắng chứa từ 10 đến 75% đồng! Chúng ta hãy thử sơ bộ bằng cách nhỏ axit nitric lên kim loại. Thông thường sau khi đã khô, những vết nitrat đồng màu xanh lá cây chứng tỏ sự có mặt của đồng (niken cũng cho phản ứng tương tự). Chúng ta hãy nghiên cứu hợp chất này nhờ *ngọc borax*: Đốt nóng chiếc đũa bằng manhêzi trong ngọn lửa không phát sáng của đèn khí và nhúng đũa còn đang nóng vào borax. Chất muối bám vào bị chảy, và thu được một giọt tròn giống như thủy tinh. Đặt các giọt còn nóng ấy lên vết của hợp chất đồng, chẳng hạn như

đồng nitrat vừa hình thành trong thí nghiệm trên. Sau khi đốt trong ngọn lửa oxi hóa, hạt ngọc borax sẽ có màu xanh lá cây, và để nguội sẽ chuyển thành màu xanh da trời. Cũng trong trường hợp này, hợp chất của niken lại nhuộm borax thành màu nâu.

Cuối cùng, chúng ta hòa tan một chút kim loại trong axit nitric. Cũng giống như trong tất cả các phản ứng phân tích, ta sẽ dùng một lượng chất hết sức nhỏ. Một hạt nhỏ bằng đầu chiếc đinh ghim cũng đủ.

Đổ axit nitric vào kim loại trong ống nghiệm. Kim loại sẽ hòa tan cùng với việc tạo thành hơi oxit nitơ màu đỏ nâu rất độc. Vì thế nhất thiết phải tiến hành thí nghiệm ngoài trời hoặc trong tủ hút.

Nếu như dung dịch trở thành màu xanh lục thì có lẽ trong hợp kim có đồng. Để khẳng định điều này, pha loãng dung dịch bằng nước cất và san nó ra. Thêm từng giọt amôn hidroxit vào phần đầu. Nếu trong hợp kim có đồng, thì lúc đầu đồng hidroxit $Cu(OH)_2$ kết tủa ; và khi thêm amôn hidroxit dư, chất này lại hòa tan, làm dung dịch có màu xanh nước biển đậm. Nếu thêm nhanh amon hidroxit, kết tủa không lắng xuống và thấy ngay màu xanh nước biển :

$$Cu^{2+} + 2\ NH_4OH \longrightarrow Cu\ (OH)_2 + 2NH_4^+$$

$$Cu(OH)_2 + 4\ NH_4OH \rightarrow [\ Cu\ (NH_3)\ ]_4\ ]\ (OH)_2 + 4\ H_2O$$

Hidroxit tetramin đồng (II) đã được tạo thành do phản ứng này. Đây là một thí dụ về phức chất. Để hiểu cấu tạo của nó, hãy hình dung là bốn nhóm NH_3 sắp xếp xung quanh ion đồng và cùng với đồng tạo thành một cation lớn : cation này liên kết với các ion hidroxil.

Những phức chất như thế có thể rất bền. Nếu trong dung dịch có đồng, thì khi tác dụng với NaOH, nó không kết tủa,

nhưng khi thêm nước sunfua hidro thì đồng sunfua màu nâu đen sẽ kết tủa xuống.

Thêm vào phần thứ hai của mẫu thử kim loại đã hòa tan một ít dung dịch muối đồng màu đỏ máu (kali hexaxiano-(II) ferat. (Cẩn thận! Chất độc!). Nếu kết tủa nâu đỏ lắng xuống, chứng tỏ có sự có mặt của đồng.

Trước khi tiến hành tất cả các phản ứng phân tích để phát hiện, cần phải đặt câu hỏi, các phản ứng ấy có đủ rõ ràng không.

Chẳng hạn nếu trong dung dịch chứa ion niken thì khi thêm amoniac sẽ thấy dung dịch có cùng một màu như khi có mặt đồng, nhưng ngược lại, khi có sắt thì cả hai mẫu thử có thể đều không rõ ràng. Vì thế để xác định chính xác đồng, kết quả của tất cả các mẫu thử và phản ứng phải trùng nhau. Nếu như trong dung dịch có ion sắt thì đôi khi cần phải tách các kim loại bằng phương pháp hóa học.

Chúng ta cũng thấy rằng các muối đồng đều độc (giống như đa số các muối kim loại nặng). Thí dụ dung dịch đồng sunfat có tác dụng như một chất gây nôn.

Thí nghiệm với bạc

Chúng ta thường dùng dung dịch bạc nitrat để xác định axit clohidric và các clorua. Vì khó kiếm được bạc nitrat, nên chúng ta hãy điều chế một lượng nhỏ chất này bằng cách hòa tan một mẩu đồ vật bằng bạc cũ (đồng tiền bạc, một mảnh thìa gãy, dây chuyền, đồ trang sức). Nhưng các đồ vật ấy không phải là bạc nguyên chất mà là hợp kim, thường chứa thành phần thứ hai là đồng. Đồng làm kim loại có độ cứng lớn và nếu hàm lượng cao thì có khả năng kéo thành sợi. Để điều chế bạc nitrat tinh khiết, cần phải tách riêng hai kim loại này.

Đầu tiên hòa tan kim loại của chúng ta trong axit nitric tinh khiết, pha loãng bằng nước theo tỷ lệ 1 : 1. Một lượng lớn oxit nitơ sẽ tách ra (chỉ tiến hành thí nghiệm trong tủ hút hoặc ngoài trời. Đừng hít thở các chất khí !). Khi Phản ứng chậm lại, phải đun nhẹ dung dịch để hòa tan hoàn toàn. Do sự có mặt của đồng, dung dịch có màu xanh. Pha loãng dung dịch đã chuẩn bị bằng nước cất với lượng gấp 3 lần và lọc vào cốc.

Đồng thời chuẩn bị dung dịch muối ăn đậm đặc trong nước cất, và thêm vào đó dung dịch nitrat trên cho tới khi không tạo thành kết tủa xốp nữa. Đun cách thủy chất lỏng trong 10 phút, để các kết tủa mịn tập trung lại và từng khối lớn lắng xuống. Kết tủa đó là bạc clorua — độ hòa tan của nó là 1,5mg trong một lít nước. Lọc, tách kết tủa ra khỏi dung dịch chứa đồng và rửa nhiều lần bằng nước nóng. Nước rửa những lần cuối phải không tạo màu xanh khi tác dụng với amôniac !

Bây giờ chúng ta khử bạc clorua thành bạc nguyên chất. Cho kết tủa vào cốc, cùng với một lượng gấp đôi hạt kẽm hay nhôm và thêm axit clohidric loãng (10%). Kẽm hoặc nhôm hòa tan, tách hidro, đồng thời bạc clorua bị khử thành bạc, dưới dạng bột kim loại màu xám. Lọc lấy bột này và hòa tan (trong tủ hút hoặc ngoài trời) trong axit nitric tinh khiết. Axit này không được lẫn axit clohidric, nếu không lại tạo thành bạc clorua. Pha loãng dung dịch bằng nước cất và cô cạn, sẽ thu được bạc nitrat rắn. Có thể giữ ngay dung dịch nitrat và dùng làm thuốc thử. Trong tất cả các phản ứng phát hiện dung dịch đều rất loãng, nhưng chỉ được pha loãng bằng nước cất vì nước máy chứa những vết clorua, làm cho dung dịch bạc nitrat bị đục (kiểm tra !)

Bạc nitrat rắn và dung dịch đậm đặc của nó rất ăn da, vì vậy, trước đây người ta gọi muối này là đá quỷ. Dung dịch đậm

đặc để lại trên da những vết màu đen khó tẩy sạch, do kết quả của việc khử muối tới bạc phân tán mịn. Chúng ta hãy làm phản ứng sau đây với một lượng nhỏ dung dịch bạc nitrat.

Khi thêm axit clohidric hoặc natri clorua vào dung dịch, bạc clorua xốp giống như phomat lại lắng xuống. Phản ứng này dùng để phát hiện ra bạc hoặc ion clorua. Nhưng ngoài bạc thì thủy ngân và chì cũng tạo thành những clorua không tan hoặc khó tan. Có thể nhận ra bạc bằng cách thêm nước amoniac với lượng dư. Bạc clorua sẽ tan hoàn toàn tạo thành phức bạc điaminclorua, trong khi đó các kết tủa của thủy ngân và chì clorua vẫn không thay đổi.

Lại thêm vào phần dung dịch bạc nitrat khác một vài mililit dung dịch kali bicromat. Nếu dung dịch có phản ứng axit thì trước tiên phải trung hòa nó bằng dung dịch kiềm loãng (NaOH). Kết tủa bạc cromat màu đỏ nâu lắng xuống, cũng là cách có thể dùng để phát hiện bạc.

Để phát hiện ra bạc trong bất cứ một sản phẩm kim loại nào, chúng ta hãy dũa vào một chỗ nào đó không ai chú ý một lượng nhỏ kim loại và hòa tan nó trong axit nitric sạch (không lẫn tạp chất axit clohidric). Nếu như thấy có kết tủa hoặc dung dịch bị đục thì hoặc là axit bị bẩn, hoặc trong mẫu thử có thiếc, antimoan hoặc bitmut. Tiến hành với dung dịch hai phản ứng phát hiện đã nói trên.

Cũng giống như khi xác định đồng, sự có mặt đồng thời của một số kim loại trong mẫu thử sẽ ngăn cản việc phát hiện. Ví như mẫu thử có chứa chì, thủy ngân, nhôm hoặc kẽm thì kết tủa bạc clorua hòa tan trong amoniac không hoàn toàn. Lúc đó, người phân tích phải tiến hành tách bằng hóa học.

Khi thêm nước sunfua hidro vào dung dịch muối bạc, thì bạc sunfua màu đen sẽ kết tủa. Hợp chất này cũng tạo thành nếu

để bạc trong bầu khí quyển chứa những vết của hợp chất lưu huỳnh. Chẳng hạn điều này đã từng xảy ra trong không khí của các vùng công nghiệp hoặc trong nhà bếp, nơi đun bằng bếp khí. Các đồ vật bằng bạc dần dần sẽ bị bao phủ bởi một lớp mỏng nâu hoặc đen. Có thể tẩy bỏ lớp này bằng axit loãng, nước amoniac hoặc thuốc đánh bạc có bán ngoài thị trường.

Quá trình cơ bản của việc chụp ảnh

Trong một gian phòng tối, chúng ta hãy làm kết tủa một lượng bạc clorua từ dung dịch; đun nhẹ để kết tủa đặc sít lại và lọc. Tiếp đó, dùng thìa dàn bạc clorua lên trên tờ giấy lọc thật đồng đều. Hoặc cũng có thể trộn huyền phù clorua bạc với dung dịch gielatin và bôi khối nhão này lên một tấm cactông phẳng hoặc tấm kính thủy tinh. Đặt lên giấy lọc hoặc kính thủy tinh một miếng giấy đen để che kín phần lớn phủ và để một thời gian (khoảng một tiếng đồng hồ) ra ngoài ánh sáng mặt trời. Sau đó, chúng ta lại quan sát lớp đó trong phòng tối. Ở những chỗ mà ánh sáng chiếu vào, muối có màu tím. Dưới tác dụng của ánh sáng, một lượng bạc clorua đã bị phân hủy và tạo thành những mầm của bạc nguyên tố.

Trong thí nghiệm thứ hai chúng ta thêm dung dịch natri tiosunfat $Na_2S_2O_3$ vào một lượng nhỏ bạc clorua.

Kết tủa bị hòa tan nhanh chóng vì tạo thành muối phức.

$$AgCl + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$$

Trong nghề chụp ảnh, bạc clorua chủ yếu dùng để làm giấy cảm quang. Phim và kính ảnh được phủ bạc bromua và iodua, vì những muối này có độ cảm quang lớn hơn bạc clorua. Xử lý lớp đã bị chiếu sáng bằng các chất khử (chất hiện hình). Tại những

chỗ bị ánh sáng tác dụng — nơi những mầm kim loại đã được tạo thành sẽ xảy ra quá trình khử tiếp theo thành bạc kim loại. Lượng muối bạc dư bị hòa tan trong dung dịch natri tiosunfat (định hình). Sau đó hình ảnh trở nên ổn định dưới tác dụng của ánh sáng.

Có thể hòa tan bạc từ một số tấm kính ảnh đã khử (hiện hình) bằng một lượng nhỏ axit nitric loãng và sau đó phát hiện nó trong dung dịch như đã mô tả ở trên.

Nghệ thuật thử vàng bạc

Để xác định nhanh chóng các đồ vật bằng vàng, bạc thật hay giả, phải tiến hành cách thử gọi là thử độ bền. Trước hết, lấy ra một lớp mạ rất mỏng bạc hoặc vàng (ở chỗ không ai để ý). Sau đó mài nhẹ chỗ ấy vào hòn đá thử vàng, một vạch kim loại sẽ để lại trên đó. Đá thử vàng là biến thể của phiến thạch đen. Nhưng cũng có thể dùng một mẩu phiến thạch thường (chỉ cần làm sạch bằng axit nitric) hoặc mảnh sứ vỡ, mặc dù vạch kim loại trên đó không rõ lắm.

Để xác định bạc, chúng ta phải điều chế *axit thử* gồm một phần axit nitric tinh khiết và một phần kali bicromat. Nếu đồ vật thử chứa trên 0,3% bạc, thì vị trí thấm axit sẽ có màu đỏ vì tạo thành bạc cromat. Theo kinh nghiệm dựa vào sắc độ có thể xác định gần đúng hàm lượng bạc.

Để nhận ra vàng, chúng ta hãy thấm ướt mẫu cần nghiên cứu bằng axit nitric 30%. Nếu kim loại không hòa tan thì chứng tỏ có vàng; đồng thau hoặc đồng hòa tan trong axit. Hơn nữa, còn có thể xác định chính xác hàm lượng vàng bằng cách dùng dung dịch axit có nồng độ khác nhau.

Nếu thấm ướt đồ vật bằng vàng bằng dung dịch bạc nitrat thì sẽ chẳng có gì thay đổi, trong khi đó đồng thau, đồng đỏ hoặc những kim loại không quý khác thấm ướt bằng bạc nitrat thì bạc sẽ bị tách ra.

Cũng có thể nhận ra những đồ vật lớn bằng vàng nhờ khối lượng lớn của chúng, vì tỷ trọng của vàng là 19,3g/cm^3, nghĩa là lớn hơn tỷ trọng của đồng thau 2,5 lần

Các kim loại kiềm thổ (phân nhóm chính nhóm II)

Trong số các nguyên tố thuộc phân nhóm này, chỉ có magie và canxi có ý nghĩa to lớn. Trong khi canxi kim loại phản ứng rất mạnh với độ ẩm của không khí và với nước thì magie bị phủ bởi một lớp màng oxit, bảo vệ cho nó khỏi bị phá hủy tiếp. Nhờ các chất phụ gia thích hợp, có thể tăng hơn nữa độ bền của magie. Do tính chất này, người ta dùng nó trong các hợp kim để chế tạo ra các sản phẩm làm việc trong các điều kiện thời tiết khắc nghiệt (vỏ máy bay...) cũng như thân của các động cơ đốt. Những hợp kim quan trọng của magie nổi tiếng dưới tên *electron*. Đó là tên gọi của nhóm hợp kim chứa khoảng 90% magie và một lượng phụ gia khác như mangan, nhôm, kẽm và các thành phần khác. Những miếng hợp kim mỏng này có thể dùng trong đa số các thí nghiệm cùng với kim loại nguyên chất.

Tính chất và cách phát hiện magie

Dùng kẹp thận trọng đưa một băng magie hoặc vỏ bào electron vào ngọn lửa của đèn Bunsen. Ở nhiệt độ trên 500°C, kim loại bắt lửa và cháy với ngọn lửa trắng, sáng rực (Bảo vệ mắt bằng kính râm hoặc thủy tinh sẫm !). Khi đó, oxit magie phân tán mịn được tạo thành tồn tại một thời gian dưới dạng sương mù trắng trong không khí và sau đó bám vào xung quanh.

Có thể làm magie cháy an toàn nếu cho một ít bột magie vào đầu hở của một ống thủy tinh dài 60cm, sau đó đưa nhanh đầu ống vào ngọn lửa không phát sáng của đèn Bunsen và thổi

ở đầu kia. Khi đó, các đồ vật hắt bóng lên các bề mặt được mặt trời chiếu sáng, chứng tỏ rằng cường độ sáng của ngọn lửa magie là vô cùng mạnh. Sở dĩ có độ sáng như vậy là vì nhiệt độ cháy của magie rất cao (trên 2000° C) ; oxit magie tạo thành phát sáng mạnh. Và sở dĩ có nhiệt độ cao là do không tạo ra các sản phẩm ở thể khí thường khuếch tán nhiệt nhanh chóng trong các quá trình phụ khác.

Magie phản ứng rất mãnh liệt với các chất oxi hóa rắn, như chúng ta sẽ thấy trong thí nghiệm sau đây :

Nghiền một cục kali pecmanganat bằng hạt đậu trong cối và rắc bột lên một tờ giấy. Sau đó trộn đều với bột magie nhiều gấp rưỡi (phần thể tích). Mặc dù hỗn hợp này không nhạy lắm với sự va đập (khác hẳn với khi trộn bột magie với các chất oxi hóa khác), chúng ta cũng chỉ nên dùng một chiếc lông ngỗng để trộn rất thận trọng. Sau đó cho hỗn hợp vào một hộp nhỏ, đóng lại và bọc giấy. Đốt một đống lửa từ giấy và củi cành tại một địa điểm an toàn ngoài trời và dùng gậy dài 2 mét đưa hộp bột trên vào ngọn lửa. Một lúc sau sẽ có tiếng nổ rất lớn (khi làm thí nghiệm cần đeo kính bảo vệ. Trong bất cứ trường hợp nào cũng không được dùng lượng chất lớn hơn !). Sau một lúc nữa, nếu có độ ẩm, thí dụ tuyết chẳng hạn, thì xung quanh đống lửa sẽ có vết tím, đó là kali pecmanganat bắn tung ra. Chúng ta phải kiên quyết tránh chế ra các hỗn hợp nổ vì tự mình phải chịu hậu quả. Gây ra tiếng nổ một cách cẩu thả không có liên quan gì đến những thí nghiệm hóa học nghiêm túc.

Có thể phân biệt các đồ vật làm từ hợp kim electron nhờ ở màu xám mờ đục và độ nhẹ của chúng. Để xác định tỷ trọng của kim loại, người ta nhúng sản phẩm vào một ống lường đựng nước và nhìn lượng nước dâng lên ta sẽ xác định được thể

tích của nó. Chia khối lượng đồ vật cho thể tích của nó, sẽ được tỷ trọng. Đối với magie nguyên chất, tỷ trọng chỉ là 1,74g/cm^3 còn với nhôm chẳng hạn tỷ trọng tới 2,7g/cm^3, nghĩa là lớn hơn đến 40%.

Bây giờ chúng ta hãy tạo ra một chút mạt magie và thử sơ bộ trong ngọn lửa.

Để phát hiện magie bằng phương pháp hóa học, ta hòa tan một mẩu nhỏ magie trong axit clohidric. Pha loãng bằng một lượng nước tương đương và thêm từng phần dung dịch amôn hidroxit đậm đặc để trung hòa. Lúc đó sẽ tạo thành sương mù amôn clorua dày đặc. Nếu xuất hiện kết tủa thì thêm một ít dung dịch amôn hidroxit đậm đặc nữa. Nếu như sau đó kết tủa vẫn không hòa tan, thì có nghĩa là nó chứa một kim loại khác và kết tủa cần phải lọc. Thêm vào nước lọc dung dịch natri hidrophotphat đã điều chế từ trước. Nếu như trong nước lọc có chứa magie thì ngay lúc đó hoặc sau một lúc sẽ có kết tủa trắng của photphat kép magie-nhôm. Nếu như để một vài giờ, nước lọc vẫn trong thì có nghĩa là mẫu thử không chứa magie nhưng cần phải thử lại điều kiện phản ứng có giữ đúng hay không, sau khi thêm vào dung dịch một ít muối magie để kiểm tra.

Phát hiện ra canxi

Canxi chỉ gặp trong thiên nhiên dưới dạng hợp chất. Để phát hiện ra canxi, người ta thêm vào dung dịch nước của chất đó một ít dung dịch oxalat amôn hoặc dung dịch muối khác của axit oxalic. (Cẩn thận! Axit oxalic và các muối của nó đều độc!) Khi đó kết tủa trắng canxi oxalat sẽ lắng xuống, không tan trong axit axetic. Nếu như nhỏ axit clohidric vào hợp chất chứa canxi và đưa vào ngọn lửa sẽ có màu vàng gạch. Nhờ phổ kế, các nhà bác học đã phát hiện ra vạch quang phổ kép đỏ và xanh lá cây.

Những kim loại thuộc phân nhóm phụ nhóm II

Trong số những kim loại thuộc phân nhóm phụ nhóm II, ở đây chúng ta chỉ xét đến kẽm. Mặc dù kẽm hoạt động hơn sắt, nhưng nó lại bền hơn trong khí quyển vì nó được bao phủ bởi một lớp bảo vệ. Nhưng kẽm lại rất dễ hòa tan trong axit loãng. Tỷ trọng của kẽm là 7g/cm^3, nóng chảy ở nhiệt độ 419°C và sôi ở 906°C, nghĩa là nó có thể bay hơi trong ngọn lửa đèn Bunsen. Trước đây từ kẽm, người ta sản xuất ra tôn lợp nhà, ống máng, chậu... Hiện nay, hầu như người ta không dùng kẽm vào những lĩnh vực này nữa, nhưng cũng như trước đây nó được dùng để sản xuất các sản phẩm đúc. Chẳng hạn tay nắm cửa và các chi tiết trang trí trong ôtô du lịch là sản phẩm đúc của kẽm có mạ niken Ngoài ra kẽm còn dùng để sản xuất điện cực kim loại của pin khô trong bộ pin đèn bấm hoặc bộ pin anot. Trong số các hợp kim của kẽm, nổi tiếng nhất là đồng thau; và cùng với đồng, hợp kim này chứa 18 – 50% kẽm. Cuối cùng, cần phải nhắc đến oxit kẽm đã được sử dụng rộng rãi làm bột màu (tráng kẽm).

Thí nghiệm với kẽm

Chúng ta hãy đốt nóng một ít kẽm trên than gỗ trong ngọn lửa oxi hóa của đèn hàn. Kim loại bị nóng chảy và ở nhiệt độ cao bắt đầu bị bay hơi. Nhưng đồng thời, nó sẽ bị cháy với ngọn lửa màu xanh nhạt. Trên diện tích xung quanh ngọn lửa oxit kẽm sẽ lắng đọng xuống; ở trạng thái bị đốt nóng nó có màu vàng và khi lạnh có màu trắng.

Để tiến hành thử nghiệm với kẽm, chúng ta hãy hòa tan một mẫu kim loại trong axit clohidric; pha loãng rồi trung hòa bằng dung dịch kiềm ăn da bằng cách thêm cẩn thận từng tí một. Kết tủa dạng keo của kẽm hidroxit $Zn(OH)_2$ bị lắng xuống và hòa

tan trong kiềm dư. Khi đó natri zincat $Na[Zn(OH)_3]$ được tạo thành. Hợp chất này có thể coi như muối natri của axit zincic. Mặt khác, kẽm tác dụng với axit tạo thành muối, trong đó kẽm là cation. Có nghĩa là trong hợp chất, kẽm không những là cation, mà còn là anion, và tương ứng với điều đó tạo thành cả axit, cả bazơ.

Nếu thêm axit clohidric loãng vào kết tủa kẽm hidroxit, thì nó hòa tan và tạo thành kẽm clorua. Hidroxit có tính chất kép (hai mặt) như vậy gọi là *hidroxit lưỡng tính*. Hidroxit nhôm chẳng hạn cũng thể hiện tính chất như vậy.

Để phát hiện kẽm, chúng ta kết tủa kẽm hidroxit bằng kiềm từ dung dịch chứa kẽm, lọc kết tủa và nung trên than trong ngọn lửa đèn hàn, sau khi thêm vài giọt dung dịch coban clorua hoặc nitrat rất loãng. Kẽm được phát hiện nhờ làm cho ngọn lửa có màu xanh lá cây, gây ra do oxit hỗn hợp kẽm — côban (màu xanh Rinman).

Thí nghiệm này có thể thực hiện đơn giản hơn. Thêm một vài giọt dung dịch muối coban vào dung dịch nghiên cứu. Sau đó nhúng vào đấy một mảnh giấy lọc và đợi đến khi khô. Đốt giấy này trong ngọn lửa không phát sáng của đèn Bunsen và nung tro. Khi có kẽm, ngọn lửa có màu xanh lá cây. Cách thử này có thể bị trở ngại nếu có mặt một số nguyên tố khác. Chẳng hạn nhôm với côban cho màu xanh da trời khi có mặt đồng thời với kẽm, đôi khi sẽ gây trở ngại cho việc xác định màu xanh lá cây của kẽm.

Kim loại thuộc phân nhóm chính nhóm III

Tại đây, nên dừng lại ở nhôm, vì nhôm (ngoài á kim là Bo) là nguyên tố duy nhất dễ tìm kiếm được trong số 19 kim

loại thuộc nhóm này. Đặc điểm của nhóm ba là nhóm chứa 15 kim loại đất hiếm, nằm ở một ô trong hệ thống tuần hoàn. Vì chúng có những tính chất rất giống nhau, nên đối với các nhà phân tích, việc xác định chúng hết sức khó khăn. Những kim loại thuộc phân nhóm nhôm thường có hóa trị ba trong các hợp chất; chúng tương đối hoạt động về mặt hóa học nhưng được bảo vệ khỏi tác dụng của oxi và các môi trường ăn mòn khác nhờ lớp màng oxit.

Nhôm - kim loại nhẹ quan trọng nhất

Chúng ta hãy cho một băng nhôm lá hoặc một đoạn dây nhôm vào phần không phát sáng của ngọn lửa đèn Bunsen. Kim loại sẽ bị phủ một lớp oxit nhôm đặc sít Al_2O_3. Nhôm nguyên chất nóng chảy ở 658°C, nhưng trong trường hợp này, điều đó đã không xảy ra vì nó được bảo vệ bởi màng oxit.

Oxit nhôm nóng chảy ở 2700°C trong đèn oxi-hidro hoặc trong hồ quang điện. Oxit nhôm nóng chảy lại có độ cứng cao. Người ta dùng nó làm corunđum tổng hợp để sản xuất chân kính đồng hồ. Corunđum bẩn dùng làm bột mài. Những thứ đá quý là hồng ngọc và lam ngọc — là oxit nhôm với vết của các phụ gia có khả năng nhuộm màu (oxit crôm, coban và titan). Hiện nay người ta sản xuất chúng bằng cách tổng hợp.

Có thể thu được oxit nhôm dưới dạng bột trắng—xám, nếu giữ một mảnh của lá nhôm trong ngọn lửa. Lá nhôm bị oxi hóa hoàn toàn. Nếu rắc bột nhôm mịn (được bán để làm ngân nhũ và kim nhũ) vào ngọn lửa, thì nó sẽ bốc cháy và tạo ra những tia lửa.

Để làm nóng chảy kim loại, chúng ta hãy cho một mảnh nhôm vào chén sứ nhỏ, đậy nắp để giảm sự oxi hóa. Đốt nóng

chén trên phần cháy mạnh nhất của ngọn lửa đèn Bunsen hoặc tốt hơn trong lò chén. Nếu như khi đang đặc lại, khuấy mạnh kim loại nóng chảy bằng sợi dây thép thì sẽ tạo thành những hạt nhôm dùng trong luyện kim.

Để phát hiện ra nhôm, chúng ta hòa tan một lượng nhỏ kim loại cần nghiên cứu. Nhưng làm điều đó không đơn giản vì trên bề mặt luôn luôn có một lớp màng oxit nhôm bảo vệ cho kim loại khỏi bị axit loãng phá hủy tiếp. Thậm chí axit nitric đậm đặc (hòa tan được đa số kim loại) cũng hầu như không phá hủy được nhôm vì khả năng bảo vệ của lớp màng oxit còn được tăng cường dưới tác động oxi hóa của nó. (Thử lại!) Nếu chúng ta đổ vào bột nhôm axit clohidric đậm đặc, thì đầu tiên không thấy có phản ứng gì. Chỉ một lúc sau, kim loại mới bắt đầu bị hòa tan tạo thành nhôm clorua và tách hidro. Vì phản ứng phát nhiệt, hỗn hợp bị nóng lên, đồng thời sự hòa tan cũng tăng lên. Dung dịch trong cốc cuối cùng có thể sôi và trào bọt.

Cẩn thận! Chỉ dùng một lượng nhỏ! Vì axit có thể bắn ra ngoài nên phải đứng cách xa và đeo kính bảo vệ!

Chúng ta hãy pha loãng dung dịch thu được để tiến hành một vài phản ứng. Khi thêm vào dung dịch này dung dịch kiềm ăn da loãng thì nhôm hidroxit không màu dạng keo sẽ kết tủa:

$$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow 3\ NaCl + Al\,(OH)_3$$

Khi tiếp tục thêm dung dịch kiềm ăn da đậm đặc thì sẽ tạo thành natri aluminat tan:

$$Al\,(OH)_3 + 3\ NaOH \rightarrow Na_3\,[Al(OH)_6]$$

Nước amoniac cũng làm nhôm hidroxit kết tủa, nhưng khi dư nước amoniac, kết tủa không bị hòa tan, trong khi đó kẽm hidroxit lại hòa tan, tạo thành phức chất.

Lọc một ít nhôm hidroxit nhôm. Sấy khô giấy lọc cùng với kết tủa, sau đó đun nóng trên than trong ngọn lửa của đèn hàn. Khi đó, nhôm hidroxit bị mất nước, chuyển thành oxit, tạo ra ánh sáng trắng rực rỡ khi đốt nóng. Làm lạnh oxit này, thấm ướt bằng một vài giọt dung dịch muối coban rất loãng. Sau đó nung oxit một lúc trong ngọn lửa đèn hàn, thì nó sẽ chuyển thành màu xanh da trời do tạo thành muối coban aluminat (xanh Têna).

Cũng giống như khi phát hiện kẽm, chúng ta có thể thêm coban nitrat hoặc clorua trực tiếp vào dung dịch rồi nhúng một băng giấy lọc vào dung dịch này và nung mạnh tro thu được sau khi đốt cháy. Người nào bất chấp chỉ dẫn mà dùng ngay giấy viết thường thì cũng luôn luôn thu được kết quả tốt, vì người ta dùng các hợp chất của nhôm để tẩm giấy.

Nhóm cacbon (Phân nhóm chính nhóm IV)

Để không loại trừ việc xem xét các nguyên tố hiếm, chúng ta hãy làm một số thí nghiệm với chất bán dẫn gecmani. Gecmani nằm ở ranh giới giữa kim loại và á kim. Nó là một *chất bán dẫn* và tính chất đó của nó được sử dụng rộng rãi ngày nay. Một mẫu gecmani rất nhỏ, được xử lý đặc biệt dùng trong các điôt để nắn dòng điện và trong các transito làm bộ phận khuếch đại cường độ và điện áp. Để làm thí nghiệm chúng ta lấy hai hoặc ba chiếc diot gecmani đã hỏng hoặc bóng bán dẫn (transito) từ máy thu thanh đã hỏng. Vì trong thời gian gần đây người ta bắt đầu dùng phi kim silic làm bộ phận bán dẫn, nên cần phải hỏi ý kiến các chuyên gia để chắc chắn rằng trong mẫu thử của chúng ta quả thực có chứa gecmani. Lấy kìm bóc cẩn thận lớp vỏ của bộ phận này. Sâu bên trong chúng ta thấy các tinh thể óng ánh của gecmani. Dùng tuốcnơvit nhỏ cạy nó ra. Ta làm những phản ứng sau đây với một hoặc vài tinh thể như vậy.

Cho gecmani vào một ống nghiệm chứa 3—8ml dung dịch peroxit hidro 3%, thêm vài giọt amôn hidroxit và đun dung dịch vài phút cho tới khi sôi. Gecmani bị hòa tan nhanh chóng và chủ yếu oxit gecmani (IV) GeO_2 được tạo thành.

Chia dung dịch ra làm ba phần. Thêm dần vào phần thứ nhất một vài giọt axit nitric (cho tới khi thể hiện phản ứng axit rõ rệt). Sau đó đổ dung dịch amôn molipdat 5% vào và đun nóng trong vài phút. Kết quả là tạo thành axit gecmanimolipđic có màu vàng chanh. Sự có mặt một lượng lớn selen, asen, flo hoặc các axit hữu cơ sẽ cản trở phản ứng này.

Phần thứ hai chứa gecmani được axit hóa bằng axit clohidric và cho tác dụng nước sunfua hidro lên dung dịch. (Cẩn thận! Chất độc!) Trái ngược với những nguyên tố khác, kết tủa trắng gecmani sunfua trong dung dịch axit mạnh vẫn lắng xuống, hoặc dung dịch bị đục do tạo thành sunfua phân tán mịn.

Còn phần mẫu thử thứ ba trước hết chúng ta trung hòa bằng axit axetic loãng. Sau đó thêm axit clohidric cho tới khi độ pH của nó đạt tới giá trị giữa 4 và 5, ta nhận ra điều này nhờ giấy chỉ thị vạn năng [1]. Nếu chúng ta thêm quá nhiều axit thì phải bổ sung một ít amon hidroxit để trung hòa một phần.

Tiếp đó, ta điều chế một dung dịch gồm 1g tanin trong 10ml nước nóng. Khi các dung dịch chứa gecmani và tanin tác dụng với nhau sẽ xuất hiện kết tủa màu nâu nhạt. Phản ứng này rất nhạy và điều quan trọng là rất đặc hiệu cho nguyên tố này khi tuân theo những điều kiện nhất định.

---

(1) pH là chỉ số hidro, bằng logarit âm của nồng độ ion hidro. Môi trường trung tính (nước nguyên chất) tương ứng với pH = 7. Môi trường có độ axit lớn, ứng với độ pH nhỏ.

Có lẽ nhiều độc giả sẽ đặt câu hỏi vì sao phải dùng nhiều chất khác nhau đến như vậy ?

Các nhà hóa học cần phải nghiên cứu liên tục và sao cho đầy đủ nhất những tính chất và phản ứng của các chất khác nhau. Hàng nghìn luận án tốt nghiệp, luận án phó tiến sĩ và các công trình nghiên cứu khác nghiên cứu tác dụng của các nguyên tố đối với các thuốc thử khác nhau. Những phản ứng phát hiện hầu như luôn luôn là kết quả của hàng loạt thí nghiệm lâu dài, nhưng chỉ có một thí nghiệm mang lại thành công tốt đẹp. Những số liệu thu được đã tập hợp trong cuốn « Cẩm nang về Hóa vô cơ » của Gmelin xuất bản bằng tiếng Đức. Riêng hiện tượng hai tập trong bộ cẩm nang này dành cho một nguyên tố ít được biết đến như gecmani chính là một dẫn chứng cho tính đa dạng của nghiên cứu. Tập thứ nhất xuất bản năm 1931 gồm có 62 trang cỡ chữ rất nhỏ và tập thứ hai, tập bổ sung, in năm 1958 đã lên tới 576 trang. Khó mà hình dung ra các tài liệu về gecmani công bố vào năm 2000 sẽ lên tới bao nhiêu.

Thiếc — nguyên tố cần thiết nhưng lại hiếm

Con người đã biết đến thiếc từ thời cổ xưa, khi bắt đầu phát triển nghề luyện kim, vì đồng thau — cái tên gọi đặc trưng cho cả một thời kỳ phát triển của loài người — là hợp kim của đồng và thiếc. Mặc dù vậy, thiếc là một nguyên tố tương đối hiếm. Tỷ lệ của nó trong vỏ trái đất được đánh giá vào khoảng phần nghìn của phần trăm (cũng giống như đối với gecmani). Thực ra, thiếc không phân tán trong các nham thạch, mà nằm trong các quặng với hàm lượng cao, tạo thành những vỉa trong nham thạch. Chẳng hạn ở *Rútnưie Goru* vùng Sacsoni, người ta đã khai thác thiếc từ thời trung cổ.

Hiện nay thiếc là một kim loại màu quý nhất, cần phải sử dụng hết sức tiết kiệm. Nếu trước đây, người ta dùng kim loại

này chế tạo tiền, quân cờ, cốc uống rượu, bình đựng, v.v. và cho tới nay người ta vẫn dùng thiếc làm vỏ chụp ngoài để bịt kín nút chai rượu vang, thì bây giờ thiếc thường được dùng dưới dạng màng phủ trên tấm sắt lá mỏng (sắt tây) hoặc làm vật liệu hàn (trong hợp kim với chì, kẽm hoặc cađimi).

Nếu có một cục thiếc tinh khiết có thể nghiên cứu các tính chất của kim loại này. Nếu đun nóng nó trong chén thì ở 200°C do sự thay đổi kết cấu bên trong của kim loại, thiếc biến thành chất bột màu xám. Kim loại nguyên chất này nóng chảy ở 232°C. Làm nóng chảy một ít thiếc trong chén hoặc đổ vào khuôn thích hợp (ống thủy tinh hoặc máng gỗ) thành một chiếc que. Khi uốn chiếc que thiếc này, chúng ta nghe thấy những tiếng kêu răng rắc — tiếng kêu của thiếc.

Nhờ lớp màng oxit rất mỏng trên bề mặt, thiếc tương đối bền trong không khí và giữ nguyên được vẻ sáng bạc của kim loại. Khi đun nóng thiếc nóng chảy trong không khí, oxit thiếc dần dần được tạo thành. Trộn lẫn với sôđa hoặc với than trên ngọn lửa đèn hàn, các hợp chất của thiếc sẽ bị khử thành kim loại, tạo ra những hạt tròn nhỏ.

Để phát hiện thiếc, chúng ta hãy hòa tan mẫu thử kim loại trong vài mililit axit nitric, đã được pha loãng bằng một lượng nước tương đương. Đun nóng nhẹ, kim loại bị hòa tan. Cẩn thận ! Chỉ tiến hành thí nghiệm trong tủ hút hoặc ngoài trời vì oxit nitơ rất độc bốc ra.

Khi có thiếc, quá trình hòa tan sẽ không hoàn toàn mà xuất hiện kết tủa hoặc vẩn đục, do sự tạo thành axit β — stanic không hòa tan.

Nhóm nitơ (Phân nhóm chính nhóm V)

Trong phân nhóm chính nhóm V, người ta phát hiện ra hai nguyên tố vừa có tính á kim, vừa có tính kim loại. Đó là antimon

và bismut. Chúng được dùng với lượng nhỏ làm chất phụ gia trong các hợp kim. Antimon sunfua có trong chất cháy cho diêm. Các hợp chất bismut và antimon dùng cả trong y tế. Chẳng hạn, băng để băng bó các vết bỏng, thuốc mỡ và bột chữa bỏng chứa bismut nitrat. Bismut là nguyên tố bền vững cuối cùng của hệ thống tuần hoàn ; tất cả những nguyên tố có số thứ tự lớn đều phóng xạ, nghĩa là hạt nhân nguyên tử của chúng phát ra những hạt cơ bản và chuyển thành hạt nhân nhẹ hơn.

Có thể phát hiện ra antimon hoặc nhờ các quá trình phân tách dài, hoặc nhờ sự tách ra stibua hidro rất độc.

Chúng ta hãy bằng lòng với cách thử đơn giản, nhưng không phải luôn luôn rõ ràng. Hòa tan kim loại cần nghiên cứu, chẳng hạn như một mẩu hợp kim đúc chữ in vào axit nitric đặc (Cẩn thận! Hơi bay ra rất độc !). Cần phải làm trong tủ hút hoặc ngoài trời !).

Sự hòa tan sẽ không hoàn toàn. Kết tủa trắng sẽ xuất hiện gồm oxit và hiđroxit antimon. Đổ thêm axit nitric và đun nóng kết tủa một chút (cũng trong tủ hút hoặc ngoài trời) với axit clohidric đậm đặc. Sau đó, pha thêm nước, nếu cần thiết sẽ lọc ra thêm nước sunfua hidro (Cẩn thận ! Chất độc !). Cuối cùng, sẽ tạo thành kết tủa màu vàng da cam của antimon sunfua.

Để thử bismut, cũng hòa tan kim loại trong axit nitric đậm đặc (Cẩn thận ! Hơi độc !). Đổ từ từ vào dung dịch một vài mililit nước cất. Một lúc sau kết tủa trắng được tách ra. Bismut nitrat phản ứng với nước tạo thành một muối khó tan gọi là *muối kiềm*.

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightarrow BiONO_3 + 2\ HNO_3$$

Thêm axit nitric đậm đặc, kết tủa tan ra, nhưng lại lắng xuống khi pha thêm nước.

Sau khi trung hòa một phần bằng dung dịch kiềm loãng (cẩn thận!), dung dịch bismut nitrat tác dụng với nước sunfua hidro, cho kết tủa bismut sunfua nâu.

Khi thêm dung dịch kali iodua, kết tủa đen của bismut iodua sẽ lắng xuống; và chất này lại hòa tan khi dư kali iodua.

Các phân nhóm chính của nhóm VI, VII và VIII không cần xét đến vì không chứa các kim loại. Chúng ta cũng không xét đến các kim loại trong phân nhóm phụ của nhóm V, vì chúng rất khó kiếm.

Các kim loại trong phân nhóm phụ nhóm VI

Những kim loại trong phân nhóm phụ của nhóm VI đều rắn, dòn, có đặc điểm là nhiệt độ nóng chảy rất cao, khi tác dụng với oxi tạo thành axit, muối của chúng gọi là cromat, molipdat, v.v..

Nhờ lớp màng oxit bảo vệ, oxit crom cực kỳ bền đối với ăn mòn, cho nên người ta dùng nó để mạ trang trí và mạ bảo vệ. Crom và molipden thuộc các thành phần quan trọng nhất của hợp kim và thép cao cấp, chúng làm cho hợp kim và thép cao cấp có độ bền ăn mòn cao và độ bền cơ học lớn. Molipđen và wolfram nóng chảy ở 2600 và 3370°C tương ứng; vì vậy từ các kim loại này người ta làm dây tóc và đoạn giữ dây tóc trong các bóng đèn cũng như lưới và anot trong các đèn điện tử. Cuối cùng, uran được sử dụng làm nhiên liệu hạt nhân trong các lò phản ứng nguyên tử.

Các kim loại thuộc phân nhóm này thể hiện những hóa trị rất khác nhau trong các hợp chất, nhưng tất nhiên những hợp chất quan trọng nhất là của các nguyên tố có hóa trị ba và hóa trị sáu.

Những kết tủa màu với crom

Hầu như tất cả các hợp chất của crom và dung dịch của chúng đều có màu đậm. Nếu như có một dung dịch không màu hoặc kết tủa trắng, thì với độ tin cậy lớn, chúng ta có thể kết luận ngay rằng không có crom. Những hợp chất của crom hóa trị sáu thường có màu vàng hoặc đỏ, hợp chất của crom hóa trị ba đặc trưng bởi màu xanh lá cây nhạt. Nhưng crom có khuynh hướng tạo thành những phức chất, và chúng có màu rất khác nhau. Chúng ta hãy ghi nhớ: tất cả các hợp chất của crom đều độc.

Kali bicromat $K_2Cr_2O_7$ có lẽ là được quen biết nhất trong số những hợp chất của crom, và điều chế cũng dễ dàng nhất. Màu da cam đẹp chứng tỏ có chứa crom hóa trị 6. Chúng ta hãy làm một vài thí nghiệm với nó hoặc với một chất rất giống nó là natri bicromat. Đun nóng mạnh trong ngọn lửa đèn Bunsen, trong một mảnh sứ một lượng nhỏ kali bicromat vừa vặn bằng đầu mũi dao. Muối không tách ra nước kết tinh mà nóng chảy ở nhiệt độ khoảng 400°C, tạo thành một chất lỏng sẫm. Đun nóng tiếp vài phút nữa trên ngọn lửa cháy mạnh. Sau khi nguội, trên mảnh sứ tạo thành kết tủa xanh lá cây. Hòa tan một phần chất lỏng này trong nước (nó có màu vàng), và một phần vẫn để trên mảnh sứ. Khi đốt nóng, muối bị phân hủy, tạo thành kali cromat K_2CrO_4 hòa tan, màu vàng; oxi crom (III) màu xanh lá cây và oxi:

$$2K_2Cr_2O_7 \rightarrow 2K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 3/2\ O_2$$

Do khuynh hướng dễ tách oxi, kali bicromat là một chất oxi hóa mạnh. Hỗn hợp của nó với than, đường hoặc lưu huỳnh bốc cháy mãnh liệt khi tiếp xúc với ngọn lửa đèn khí, nhưng không nổ; sau khi cháy tạo thành tro xốp màu xanh, do sự có

mặt của oxit crom (III) (Cẩn thận! Đốt không quá 3—5g trên mảnh sứ, nếu không khối nóng chảy có thể bắn ra! Đứng cách xa và đeo kính bảo vệ!). Cạo lấy tro. Rửa bằng nước cho sạch hết kali cromat và sấy khô oxit crom còn lại. Chuẩn bị một hỗn hợp gồm 2 phần bằng nhau của kali nitrat và sôđa khan. Thêm vào đó oxit crom theo tỷ lệ 1 : 3 và làm nóng chảy phối liệu này trên mảnh sứ hoặc trên một que bằng manhêzit. Hòa tan khối nóng chảy trong nước sẽ thu được một dung dịch màu vàng chứa natri cromat. Như thế là nitrat nóng chảy đã oxi hóa crom hóa trị ba thành crom hóa trị 6. Bằng cách đun nóng chảy với sôđa và nitrat, có thể chuyển được tất cả các hợp chất của crom thành cromat.

Để làm thí nghiệm tiếp sau, chúng ta hãy hòa tan 3g kali bicromat dạng bột trong 50ml nước. Thêm vào một phần dung dịch một ít kali cacbonat (pôtat). Nó sẽ hòa tan, tách CO_2 và màu của dung dịch trở thành vàng tươi. Cromat đã được tạo thành từ kali bicromat. Bây giờ thêm dần dung dịch axit sunfuric 50% (Cẩn thận!) thì lại xuất hiện màu vàng da cam của bicrômat.

Đổ vào ống nghiệm 5ml dung dịch kali bicromat đun sôi với 3ml axit clohidric đậm đặc trong tủ hút hoặc ngoài trời. Khí clo rất độc màu vàng lục sẽ bốc ra. Cromat đã oxi hóa HCl đến clo và nước. Bản thân cromat bị chuyển thành crom clorua (III). Có thể tách riêng chất này bằng cách cô cạn dung dịch, sau đó đun nóng chảy với sôđa và nitrat để chuyển thành cromat.

Trong một ống nghiệm khác thêm cẩn thận 1—2ml axit sunfuric đậm đặc. (Cẩn thận! Hỗn hợp có thể bắn ra ngoài! Đeo kính bảo hiểm!) vào [illegible] omat (với lượng lấy bằng đầu mũi dao). Đun mạnh hỗn hợp, kết quả là oxit crom hóa trị sáu CrO_3 màu vàng nâu được tách ra. Chất này ít tan trong axit nhưng tan

nhiều trong nước. Đó là anhidrit của axit cromic, nhưng đôi khi người ta gọi chúng là axit cromic. Nó là một chất oxi hóa mạnh nhất. Hỗn hợp của nó với axit sunfuric (*hỗn hợp cromic*) được dùng làm chất tẩy dầu mỡ vì dầu mỡ và các chất khó tẩy khác bị chuyển thành hợp chất hòa tan.

Chú ý! Làm việc với hỗn hợp cromic phải hết sức thận trọng. Khi bắn vào, nó có thể gây ra bỏng nặng! Cho nên trong các thí nghiệm, tránh dùng nó để làm chất tẩy sạch!

Cuối cùng, chúng ta hãy xem xét phản ứng phát hiện crom hóa trị sáu. Cho vào trong ống nghiệm một vài giọt dung dịch kali bicromat, pha thêm nước và tiến hành các phản ứng sau đây:

Khi thêm dung dịch chì nitrat (Cẩn thận! Chất độc!) chì cromat màu vàng (gọi là vàng crom) sẽ kết tủa; khi tác dụng với dung dịch bạc nitrat sẽ tạo thành kết tủa bạc cromat màu đỏ nâu.

Thêm peroxit hidro (bảo quản đúng) và axit hóa dung dịch bằng axit sunfuric, dung dịch sẽ có màu xanh do tạo thành peroxit crom. Lắc peroxit với một lượng nhỏ ête (Cẩn thận! Rất dễ cháy!) nó sẽ chuyển vào dung môi hữu cơ và nhuộm dung môi này thành màu xanh da trời.

Phản ứng này đặc hiệu đối với crom và rất nhạy. Nhờ nó mà có thể phát hiện ra crom trong kim loại và hợp kim. Trước hết cần hòa tan kim loại. Nhưng axit nitric chẳng hạn không phá được crom; ta có thể thấy rõ điều này bằng cách dùng một mẫu kim loại mạ crom đã bị hỏng. Khi đun sôi lâu với axit sunfuric 30% (có thể thêm cả axit clohidric) crom và nhiều loại thép chứa crom bị hòa tan từng phần. Dung dịch thu được chứa crom sunfat (III). Để tiến hành phản ứng phát hiện, đầu tiên ta trung hòa dung dịch này bằng xút. Hidroxit crom (III) màu xanh

xám kết tủa xuống được hòa tan trong xút NaOH dư, tạo thành natri cromit màu xanh lá cây. Lọc dung dịch và thêm peroxit hidro 30% (Cẩn thận! Chất độc !). Khi đun nóng, dung dịch sẽ có màu vàng vì cromit bị oxi hóa thành cromat. Khi axit hóa dung dịch sẽ có màu xanh da trời. Có thể chiết hợp chất có màu bằng cách lắc với ête. Thay vì phương pháp đã mô tả trên, có thể nấu chảy mẫu thử kim loại dũa thành bột mịn với sôđa và nitrat, rửa và xử lý dung dịch đã lọc bằng peroxit hidro và axit sunfuric.

Cuối cùng, tiến hành thử với sự tạo thành hạt ngọc. Vết của hợp chất crom tạo ra với borax màu xanh lá cây rực rỡ.

Phát hiện molypden và wolfram

Từ wolfram, kim loại có độ nóng chảy cao nhất (3370°C), người ta làm dây tóc trong bóng đèn thường và bóng đèn điện tử. Dây molypden dùng để làm đoạn giữ dây tóc trong bóng đèn điện. Lưới của đèn điện tử cũng thường là molypden ; còn anot từ molypden và niken. Chúng ta có thể dùng các bộ phận đó từ bóng điện hay đèn điện tử bị hỏng làm mẫu thử để nghiên cứu kim loại này. Ngoài ra molypden và wolfram là thành phần quan trọng của thép và hợp kim đặc biệt có chất lượng cao.

Hòa tan một đoạn dây wolfram hoặc molypden trong axit nitric. Thêm dần dung dịch peroxit hidro đặc (Cẩn thận! Chất lỏng có thể bắn ra ngoài và khí độc tách ra! Chỉ làm việc trong tủ hút hoặc ngoài trời ở khoảng cách xa!).

Cả wolfram lẫn molypden đều bị oxi hóa tạo thành oxit kim loại hóa trị sáu WO_3 và MoO_3. Oxit wolfram là kết tủa màu vàng, còn oxit molypden hòa tan một phần trong axit dư vào tạo thành màu đỏ.

Trong dung dịch kiềm, các axit này chuyển thành muối của axit molypdenic và wolframic. Các molypdat và wolframat cũng có thể điều chế trực tiếp nhờ nấu chảy những mẫu kim loại với sôđa và nitrat rồi rửa bằng nước.

Để phát hiện wolfram, ta cô đến cạn vài giọt dung dịch axit nitric trên một mảnh sứ (ở ngoài trời, đứng cách xa !). Thêm vào phần còn lại axit clohidric loãng và lại sấy, sau khi cô cạn dung dịch. Cuối cùng, thêm vài giọt axit clohidric và một hạt thiếc hay một mẫu thiếc (II) clorua (cũng có thể dùng luôn một mảnh sắt tây cắt từ vỏ đồ hộp cũ).

Nếu có wolfram sẽ xuất hiện màu xanh da trời. Phản ứng này rất nhạy, cho phép phát hiện tới 0,0001mg wolfram. Nhờ phản ứng này có thể chứng minh rằng ngay cả một kim loại vô cùng khó bay hơi như wolfram — khi dùng lâu dài một bóng đèn điện — cũng bị bốc hơi. Để thấy được điều này, chúng ta hãy đập vỡ một chiếc bóng đèn có công suất lớn, dùng đã lâu và đã bị cháy. Hòa tan vết kim loại bám ở phía trong bóng đèn và tiến hành phản ứng xác định.

Để phát hiện ra molypden, chúng ta thực hiện phản ứng sau đây. Cô đến khi cạn vài giọt dung dịch của kim loại cần nghiên cứu trong axit nitric. (Cẩn thận ! Làm trong tủ hút hoặc ngoài trời ! Đừng hít thở hơi bốc ra !). Thêm từng giọt dung dịch peroxit hidro và amoniac vào phần còn lại (Cẩn thận !) Màu hồng nhạt hoặc anh đào sẽ xuất hiện.

Nếu như sau khi làm bay hơi, đun nóng cẩn thận phần còn lại với vài giọt axit sunfuric đậm đặc thì sự có mặt của molypden sẽ làm xuất hiện màu xanh da trời.

Chú ý: khi đun nóng axit sunfuric đậm đặc bao giờ cũng hướng miệng ống nghiệm ra phía đối diện với mình. Đeo kính

bảo hiểm và giữ một khoảng cách cần thiết. Chỉ nhìn vào ống nghiệm sau khi đã nguội.

Các kim loại thuộc phân nhóm phụ nhóm VII

Trong số các kim loại của phân nhóm này, chúng ta chỉ nghiên cứu mangan. Reni, kim loại cuối cùng trong nhóm rất ít khi gặp, còn nguyên tố số 43 (tecnexi) chỉ có đồng vị phóng xạ không bền. Nó không có trong thiên nhiên, vì nguyên tố chỉ tồn tại ở giai đoạn ban đầu của lịch sử hệ mặt trời đã bị phân hủy từ lâu. Có thể điều chế nguyên tố đó một cách nhân tạo với phương tiện của vật lý hạt nhân. Quá trình này đã thực hiện thành công lần đầu tiên vào năm 1937 và người ta gọi nguyên tố tổng hợp được đầu tiên là tecnexi.

Nhưng chúng ta hãy quay lại với mangan. Mặc dù đứng sau sắt, và đó là kim loại nặng phổ biến thứ hai trong vỏ trái đất, người ta không thấy nó dưới dạng nguyên chất. Nơi tiêu thụ mangan chủ yếu là ngành luyện kim. Nó là thành phần của nhiều hợp kim. Thí dụ hợp kim electron và nhiều loại thép khác chứa vài phần trăm mangan.

Hợp chất quan trọng nhất của mangan là piroluzit MnO_2 và kali pecmanganat $KMnO_4$. Trước đây, ta đã làm quen với chúng và bây giờ chúng ta hãy phát hiện mangan. Để phát hiện ra kim loại này trong hợp kim, cần phải phân tách hóa học phức tạp. Nhưng người ta hay dùng những phản ứng sau đây để chứng minh cho sự có mặt của mangan. Để làm thí nghiệm, tốt nhất là dùng ngay mangan bẩn, thu được trong quá trình đã mô tả ở trên hoặc piroluzit từ một chiếc pin đèn cũ.

Hòa tan một mẩu mangan cần nghiên cứu trong axit clohidric loãng, cô cạn dung dịch ngoài trời hoặc trong tủ hút và

đầu tiên thử phần còn lại nhờ cách thả ngọc borax. Khi đưa viên ngọc vào phần oxi hóa của ngọn lửa đèn Bunsen, hạt ngọc sẽ có màu tím và khi nguội sẽ chuyển sang màu tím đỏ. Nếu như hạt ngọc bị đen thì có nghĩa là chúng ta đã lấy quá nhiều mangan. Màu sẽ biến mất hoàn toàn nếu đốt nóng ngọc một lần nữa trong ngọn lửa khử màu xanh lá cây của đèn Bunsen.

Nhờ tác dụng oxi hóa, piroluzit được dùng trong ngành sản xuất thủy tinh để làm trong lại khối thủy tinh nóng chảy bị đục.

Chúng ta sẽ có phản ứng đặc hiệu của mangan khi làm nóng chảy phần còn lại của dung dịch đã cô cạn với sôđa và nitrat (Cẩn thận! Đứng xa một khoảng cách nhất định!). Lúc đó sẽ tạo thành kali manganat K_2MnO_4 làm khối nóng chảy có màu xanh lá cây. Chúng ta đã biết, trong những điều kiện như vậy, crom cho màu vàng do tạo thành natri cromat. Màu đỏ xuất hiện khi đun nóng phần còn lại này với kali nitrat và axit photphoric, chứng tỏ sự có mặt của mangan (Cẩn thận! Có thể bỏng vì dung dịch bắn ra!).

Những kim loại chuyển tiếp của nhóm VIII

Ngoài sắt, coban và niken, sáu nguyên tố thuộc nhóm platin cũng nằm trong số các kim loại chuyển tiếp. Chúng ta không cần lưu ý đến chúng, vì ta không kiếm được chúng. Để bù vào đó, chúng ta quan tâm đến việc xác định những kim loại quan trọng nhất của phân nhóm sắt.

Sắt — kim loại thông dụng nhất

Về ý nghĩa và ứng dụng của sắt, ở đây ta chỉ cần nói rằng, trên thế giới sắt được sản xuất ra nhiều hơn tất cả các kim loại khác cộng lại khoảng 20 lần.

Đầu tiên, chúng ta hãy nghiên cứu tính chất của sắt trong ngọn lửa. Nếu thổi vào đầu một ống thủy tinh chứa đầy mạt sắt để chúng bay vào phần không phát sáng của ngọn lửa đèn Bunsen thì một phần mạt sắt sẽ bị cháy và chúng ta sẽ thấy một trận mưa không có gì nguy hiểm của những tia lửa. Những vỏ bào tiện mỏng cũng có thể bốc cháy y như vậy. Tốt nhất là cho vỏ bào sắt đã nung nóng vào một xilanh đầy oxi. Sắt sẽ bị đốt đến sáng trắng và cháy.

Gang thu được trong lò cao chứa khoảng 10% tạp chất, trong đó chừng 3% là cacbon, còn lại là silic, mangan, lưu huỳnh và photpho. Loại bỏ hoàn toàn hoặc một phần những tạp chất này, đồng thời cung cấp cho kim loại những tính chất cần thiết cho các lĩnh vực sử dụng khác nhau là mục đích của việc luyện thép. Trong sản xuất các dụng cụ, quá trình tôi có vị trí đặc biệt. Trong phần sau sẽ mô tả cách dùng một lưỡi dao cạo để nghiên cứu quá trình này.

Chỉ có thể tôi loại thép có hàm lượng cacbon 0,5—1,7% cũng như thép hợp kim. Quá trình được dựa trên sự biến đổi phức tạp về cấu tạo các tinh thể vi mô hợp thành thép.

Bây giờ chúng ta hãy chuyển sang các hợp chất của sắt và cách xác định sắt. Sắt hòa tan tốt trong dung dịch axit loãng vừa phải: axit clohidric, nitric hoặc sunfuric (Cẩn thận! Làm việc trong tủ hút và ngoài trời!). Lúc đó sẽ tạo thành muối sắt (II) màu xanh lá cây nhạt. Nitrat oxi hóa sắt (đặc biệt khi đốt nóng) đến trạng thái hóa trị ba.

Hòa tan 2g mạt sắt trong axit clohidric được pha loãng bằng một lượng nước nhiều gấp đôi vào cốc nhỏ. Khi đó hidro sẽ bốc ra cùng với các hợp chất của lưu huỳnh, photpho, silic, độc và có mùi khó chịu, tạo thành từ các tạp chất của sắt. Lọc lấy

dung dịch sắt (II) clorua màu xanh lá cây và dùng cho các phản ứng sau.

Khi tác dụng với natri hidroxit, kết tủa sắt (II) hidroxit được tạo thành, chất này dần dần bị oxi hóa do oxi của không khí thành sắt (III) hidroxit có màu nâu đỏ.

Thêm nước sunfua hidro không gây ra kết tủa, nhưng kết tủa sunfua sắt màu đen sẽ lắng xuống khi thêm sunfua amôn — điều chế bằng cách cho sunfua hidro đi qua hidroxit amôn (Cẩn thận với sunfua hidro độc !).

Khi tác dụng với muối phức kali hexaxiano (III) ferat (muối đỏ máu), sẽ tạo thành kết tủa màu xanh da trời tươi, gọi là xanh turbul; khi nồng độ lớn sẽ trở thành đen (phản ứng nhận biết sắt). Cẩn thận ! Hexaxiano ferat là chất độc, chỉ có thể dùng dung dịch rất loãng !

Khi đun sôi với axit nitric đậm đặc (Cẩn thận ! Làm việc trong tủ hút hoặc ngoài trời !) hoặc với peroxit hidro, sắt (II) clorua bị oxi hóa tạo thành sắt (III) clorua màu nâu. Vì còn cần đến sắt (III) clorua, chúng ta hãy cô cạn dung dịch oxi hóa và cho kết tủa vào nước. Giữ lại dung dịch loãng này.

Với một lượng nhỏ dung dịch sắt (III) clorua hãy làm những thí nghiệm sau.

Kali hexaxiano (III) ferat làm dung dịch có màu nâu nếu sự oxi hóa xảy ra hoàn toàn ; còn nếu như không có màu thì có nghĩa là trong dung dịch hãy còn sắt hóa trị hai.

Nhờ kali sunfoxianua KSCN (kali tioxianat) có thể tiến hành phản ứng phát hiện sắt hóa trị 3 rất nhạy. Thêm một giọt dung dịch muối này sẽ tạo thành sắt (III) sunfoxianua có màu đỏ đậm. Có thể phát hiện một phần triệu gam sắt nhờ phản ứng này. Để

chứng minh độ nhạy của phản ứng, chúng ta lại pha loãng màu sắt (III) clorua ra 10 lần bằng nước cất và kiểm tra lại xem ở mức độ pha loãng nào vẫn còn nhận được màu.

Để phát hiện sắt trong hợp kim, lấy dũa hoặc giấy nhám đánh sạch chỗ cần thử đến bóng lên, nhỏ vào đó một giọt axit clohidric và một lúc sau, thêm một giọt kali hexaxiano (III) ferat. Nếu trong hợp kim có sắt sẽ thấy xuất hiện màu xanh turbul (nếu hàm lượng sắt cao, chỉ nhận ra màu khi pha loãng bằng nước).

Chúng ta có thể kiểm tra sự có mặt của sắt trong bất cứ mẫu thử nào (quặng mỏ, tro, phần đốt thành tro của cây cối). Muốn vậy, hãy đun nóng chúng với axit clohidric tinh khiết (không có tạp chất của sắt) và thêm một chút peroxit hidro để oxi hóa sắt đến trạng thái hóa trị ba. Lọc dung dịch và thử bằng kali sunfoxianua. Nếu hàm lượng sắt cao, màu sẽ đậm ; và nếu chỉ là vết, dung dịch có thể từ hồng đến vàng.

Khi sắt bị rỉ ngoài không khí, chủ yếu là tạo thành sắt (III) hidroxit ($Fe(OH)_3$) màu đỏ nâu. Tất nhiên cấu tạo thực sự của rỉ sắt rất phức tạp. Chất này hòa tan rất tồi trong nước. 10^{15} lít nước chỉ hòa tan một vài phân tử ! Đun một thời gian dài một ít mạt sắt trong nước cất, sau đó lại đổ nước đi và thêm nước mới. Một vài ngày sau, sắt bị rỉ. Mặc dù vậy, thêm sunfoxianua vẫn không có phản ứng gì, vì thực tế sắt không đi vào dung dịch.

Cuối cùng, chúng ta thử hợp chất của sắt với ngọc borax. Trong ngọn lửa oxi hóa của đèn Bunsen, viên ngọc sẽ vàng hoặc không màu. Trong ngọn lửa khử, nó có màu xanh lá cây nhạt.

Coban — thành phần của nam châm

Quặng coban thường rất giống quặng đồng, bạc và thiếc. Tên kim loại này có từ thời trung cổ, xuất phát từ thuật ngữ

của Nauy — kobold (hung thần). Coban là hiếm nhất trong số những kim loại thuộc phân nhóm sắt: trữ lượng của nó trên vỏ trái đất chỉ vài phần nghìn. Người ta không dùng kim loại ở dạng nguyên chất, nhưng nó lại là thành phần quan trọng nhất của hợp kim và thép đặc biệt, trước hết là thép để làm nam châm vĩnh cửu. Thép dùng để chế tạo các công cụ cắt gọt cũng thường chứa coban. Người ta ít dùng lớp mạ điện từ coban vì do sự oxi hóa bề mặt mà nó có ánh hơi đỏ và mờ đục. Thực ra với các axit yếu, lớp mạ này bền hơn lớp mạ crom và niken, cho nên đôi khi người ta cũng dùng coban để mạ dao gọt hoa quả. Khi được chiếu nơtron trong lò phản ứng hạt nhân, coban chuyển thành đồng vị phóng xạ ^{60}Co. Chất phóng xạ này có tính bức xạ tia gamma mạnh; chu kỳ bán hủy của nó là 5,2 năm. Coban phóng xạ dùng làm nguồn phát tia gamma để chữa bệnh ung thư và dùng trong công tác nghiên cứu.

Phản ứng phát hiện tốt nhất là thực hiện với một lượng nhỏ coban (II) clorua $CoCl_2$ hòa tan trong nước. Phần trên chúng ta đã chỉ ra sự thay đổi màu sắc — từ xanh sang đỏ — của muối coban khan và chứa nước. Tính chất đó cũng có ở cả những muối khác của coban.

Chúng ta hãy làm một số phản ứng với dung dịch loãng.

Khi thêm natri hidroxit $NaOH$, coban (II) hidroxit sẽ kết tủa; nếu đun nóng ống nghiệm, nó chuyển sang dạng bền có màu hồng. Để yên trong không khí coban (III) hidroxit dần dần được tạo thành. Những muối đơn của coban hóa trị ba nói chung không bền trong dung dịch.

Amôn sunfua NH_4S cho kết tủa đen là coban sunfua không tan trong các axit loãng.

Ta hòa tan kali nitrit KNO_2 với lượng bằng đầu mũi dao trong một ít nước (Cẩn thận! Chất độc!), cùng với lượng kali clorua nhiều gấp đôi. Thêm vào dung dịch vài giọt axit axetic và dung dịch cần nghiên cứu. Đun nóng nhẹ, phức chất kali

hexanitrocobantat (III) sẽ kết tủa, màu vàng. Đây là phản ứng xác định quan trọng nhất.

Hòa tan một vài tinh thể amôn sunfoxianua NH_4SCN rắn vào một lượng nhỏ dung dịch coban clorua pha rất loãng. Cũng có thể tiến hành phản ứng này (cũng với lượng nhỏ) với kali sunfoxianua và vài giọt amôn hidroxit. Dung dịch màu xanh xẫm của tetratioxianatocobantat (II) amôn tạo thành:

$$CoCl_2 + 4\ NH_4SCN \rightarrow 2NH_4Cl + (NH_4)_2\ [Co\ (SCN)_4]$$

Phản ứng với ngọc borax rất đặc trưng. Vết coban trong ngọn lửa oxi hóa và khử nhuộm viên ngọc thành màu xanh xẫm. Coban cũng làm thủy tinh có màu xanh nên người ta dùng nó để sản xuất thủy tinh trang trí. Chúng ta có thể quan sát hiện tượng này khi làm nóng chảy trong lò chén vài mảnh thủy tinh dễ nóng chảy (mảnh vụn của ống thủy tinh nôn) và thêm một lượng nhỏ coban clorua.

Niken thỏa mãn những yêu cầu nghiêm ngặt nhất

Niken cùng với crom là thành phần quan trọng nhất của nhiều hợp kim. Nó làm cho thép có độ bền cơ học và độ bền hóa học cao. Thí dụ loại thép không rỉ nổi tiếng V2A chứa trung bình 18% crom và 8% niken, vì thế thường gọi là thép 18/8. Để sản xuất các thiết bị hóa học, ống phun của máy bay, tên lửa vũ trụ và các vệ tinh cần các hợp kim chịu được nhiệt độ trên 1000°C, nghĩa là không bị oxi và sự cháy phá hoại, đồng thời có độ bền ngang các loại thép tốt nhất. Chỉ những hợp kim có hàm lượng niken cao mới thỏa mãn được các điều kiện đó. Chúng ta hãy kể ra ở đây một nhóm các hợp kim crom — niken: kim loại monel, chứa niken, đồng và một lượng nhỏ các kim loại khác; nikelin; constantan; [illegible]atini, v.v.

Người ta dùng niken tinh khiết làm lớp mạ. Từ kim loại nguyên chất và các hợp kim có hàm lượng niken cao, người ta

sản xuất đèn điện tử. Ta hãy tận dụng anot bằng niken trong chiếc đèn điện tử cũ để làm thí nghiệm.

Hòa tan một mẫu kim loại trong axit nitric. và đun nóng hết sức cẩn thận (Chú ý ! Hơi rất độc ! Làm trong tủ hút hoặc ngoài trời !). Dung dịch có màu xanh do tạo thành niken nitrat Ni $(NO_3)_2$. Sau khi kim loại đã hòa tan hoàn toàn một phần, pha loãng dung dịch bằng nước và trung hòa cẩn thận bằng dung dịch natri hidroxit loãng.

Nếu tiếp tục thêm dung dịch natri hidroxit vào mẫu thử thì niken hidroxit Ni $(OH)_2$ màu xanh sẽ kết tủa.

Thực ra, đồng và sắt hóa trị 2 cũng cho kết tủa tương tự. Để phân biệt các kim loại này, ta thêm vào hỗn hợp một ít nước brôm hoặc vôi clorua nhão (Cẩn thận ! Chất độc !). Trong số các kim loại đó, chỉ có niken là cho kết tủa đen hoặc nâu đen, do đã thu được niken dioxit NiO_2.

Phản ứng đặc trưng để phát hiện ra niken là phản ứng tác dụng với thuốc thử hữu cơ dimetilglioxin $C_4H_8N_2O_2$. Pha dung dịch thuốc thử này (lấy trên mũi dao) trong vài mililit cồn và thêm vài mililit dung dịch amoniac đậm đặc (tốt nhất là dùng nút mài nhám). Dung dịch trung tính rất loãng của muối niken khi thêm vài giọt thuốc thử sẽ cho kết tủa đỏ tươi. Một số kim loại khác như sắt chẳng hạn — trong trường hợp này cho kết tủa nâu. Bằng phương pháp này có thể phân tích cả các đồ vật bằng kim loại. Đưa một phần của đồ vật cần nghiên cứu vào ngọn lửa không phát sáng của đèn Bunsen, rồi thấm vào vị trí đó một ít thuốc thử. Nếu có niken sẽ tạo ra một vết màu hồng.

Nếu đốt nóng ngọc borax có vết muối niken trong ngọn lửa oxi hóa, sau đó để nguội thì viên ngọc sẽ có màu đỏ nâu. Ngọc bị khử thành không màu hoặc màu xám vì có niken phân tán mịn.

Nhóm 3. Đun sôi nước lọc (sau khi kết tủa lần thứ hai) trong tủ hút để loại bỏ sunfua hidro dư (Cẩn thận! Đừng hít thở sunfua hidro!). Tiếp tục đun sôi dung dịch với axit nitric, để oxi hóa ion sắt hóa trị 2 thành sắt hóa trị 3, thêm hidroxit amon và dung dịch clorua amôn. Sắt, crom và nhôm bị lắng xuống dưới dạng hidroxit. Có thể xác định chúng nhờ các phản ứng trên.

Nhóm 4. Khi thêm amôn sunfua không màu từ nước lọc (sau khi kết tủa lần thứ ba) sunfua kẽm, côban, niken và mangan ... thành kết tủa.

Nhóm 5. Axit hóa nước lọc (sau khi kết tủa lần thứ tư), tách lượng sunfua hidro dư bằng cách đun sôi trong tủ hút, thêm amôn cacbonat rắn và lại đun sôi. Như vậy, chúng ta đã tách được cacbonat của những kim loại kiềm thổ: canxi, stronti và bari.

Nhóm 6. Nước lọc (sau khi kết tủa lần thứ năm) chỉ còn chứa các kim loại kiềm natri và kali, cũng như kim loại kiềm th... magie dưới dạng clorua, sunfat và nitrat.

Quá trình tách một số mẫu ... như vậy rất có ích đối với các nhà nghiên cứu mới vào nghề. Chi tiết và những trở ngại có thể xảy ra được viết rõ trong các giáo trình hóa phân tích. Một số phương pháp được ghi trong một danh sách ở cuối cuốn sách này. Cũng cần thấy rằng, việc mô tả quá trình tách chỉ là đối với những kim loại quan trọng nhất. Về các nguyên tố hiếm đành phải dành cho một ấn phẩm riêng.

Để kết thúc, chúng tôi muốn nhắc lại rằng thí nghiệm trong hóa phân tích có ý nghĩa to lớn và nhiều khi một người mới vào nghề không thể nhận biết được kết tủa hoặc màu sắc thì không hiếm trường hợp một nhà phân tích lão luyện lại «cảm nhận» được kết quả.

2. ĐIỀU CHẾ KIM LOẠI

Trong công nghiệp việc sản xuất các kim loại bắt đầu từ khai thác quặng. Các quặng sunfua và oxit, như manhêtit Fe_3O_4, pirit FeS_2, pirit đồng $CuFeS_2$, galen PbS... có ý nghĩa lớn nhất. Người ta cũng còn dùng những cacbonat, sunfat, clorua và những muối khác! Tuy nhiên phần lớn các quặng không phải là hợp chất tinh khiết của một kim loại mà pha trộn với các nham thạch hoặc với những hợp chất khác. *Làm giàu quặng* là chuyển các quặng thô thành trạng thái thuận tiện để xử lý trong luyện kim. Trong các trường hợp đơn giản, phân loại cơ học cũng đủ. Quặng sunfua cần chuyển thành quặng oxit bằng cách nung. Làm giàu các quặng gọi là quặng nghèo, trong đó có rất ít những nguyên tố cần thiết là rất khó khăn.

Người ta thu được kim loại tinh khiết từ các oxit bằng cách dùng cacbon hoặc hóa chất khác để khử. Quá trình lò cao là một thí dụ của phương pháp này.

Các kim loại nhẹ như nhôm và magie được sản xuất bằng cách dùng dòng điện để phân hủy muối nóng chảy thường là muối clorua. Bằng phương pháp này người ta sản xuất nhôm, magie và những kim loại kềm. Titan và ziriconi cũng thu được bằng cách điện phân hoặc khử những hợp chất của kim loại nhờ magie hoặc natri.

Sau khi thu được kim loại thô còn lẫn tạp chất, cần phải tinh luyện nó, vì các tạp chất có ảnh hưởng lớn đến tính chất cơ học và độ bền đối với ăn mòn. Chẳng hạn, photpho làm cho thép bị dòn, được loại trừ trong quá trình Tômát (Thomas), còn cacbon sẽ bị oxi hóa từng phần bằng cách thổi không khí hoặc oxi qua thép. Đồng và chì được làm sạch nhờ quá trình tinh

luyện điện phân: vừa loại trừ được tạp chất, đồng thời vừa thu được một sản phẩm phụ là bạc rất quý.

Kỹ thuật hiện đại ngày càng đòi hỏi sử dụng những kim loại tinh khiết hoặc kim loại ở dạng đơn tinh thể. Trên quy mô công nghiệp, người ta đã sản xuất nhôm với hàm lượng trung bình 99,999%. Trong khi các kim loại thường gồm nhiều tinh thể nhỏ (cấu trúc đa tinh thể), thì có thể thu được những tinh thể lớn duy nhất (đơn tinh thể) bằng cách duy trì chính xác điều kiện đóng rắn từ khối nóng chảy. Chúng có những tính chất đặc trưng và một số tính chất cơ học cũng như các tính chất khác tốt hơn. Thí dụ từ kim loại đơn tinh thể người ta đã chế tạo các mẫu thử nghiệm cánh quạt của tuốcbin. Tại Dresden và Fraibec, các nhà bác học đã làm việc không ngừng để phát triển các phương pháp sản xuất kim loại có độ tinh khiết cao và cấu trúc xác định.

Tất nhiên, chúng ta chỉ có thể thực hiện một số thí nghiệm đơn giản, cho phép chúng ta hình dung ra những nguyên lý của ngành luyện kim.

Rửa và thiêu quặng

Chúng ta sẽ bắt đầu bằng một số thí nghiệm về việc chuẩn bị quặng. Vì khó mà tìm thấy quặng, chúng ta hãy «sản xuất» nhân tạo một quặng nghèo. Thêm dung dịch sôđa vào dung dịch đồng sunfat, làm kết tủa đồng cacbonat hoặc trộn dung dịch chì nitrat với sunfat hidro chẳng hạn (tốt nhất là đưa trực tiếp sunfua hidro vào dung dịch. Cẩn thận ! Muối chì độc. Chỉ đưa sunfua hidro độc vào dung dịch trong tủ hút hoặc ngoài trời !). Lọc đồng cacbonat hay chì sunfua thu được hoặc tách bằng cách để lắng rồi gạn. Kết tủa đã sấy khô trộn với các tạp chất phân tán mịn như cát (Kiselgur), vôi (bột phấn) và bột than đá. Tốt nhất là điều chế nhiều hỗn hợp khác nhau với lượng nhỏ.

Làm giàu quặng

Cho những hỗn hợp này vào ống nghiệm, đổ nước và thêm một ít dầu nhờn, sau đó lắc mạnh. Khi đó nhũ tương sẽ được hình thành từ những giọt dầu nhỏ trong nước, nhưng ngay sau khi lắc lại phân thành hai lớp : lớp trên là dầu và lớp dưới là nước. Trong đa số trường hợp « quặng » sạch sẽ tập trung lại ở lớp dầu phía trên, còn các « tạp chất » thì lắng xuống đáy. Tưởng đâu là các hợp chất của kim loại nặng hơn, có nghĩa là sẽ thu được kết quả ngược lại. Nhưng vấn đề là ở chỗ các hạt quặng thấm dầu, còn vôi, cát, v.v. lại không thấm dầu. Hiện tượng này được tăng cường nếu thêm vào các chất tạo bọt, bảo đảm được sự tiếp xúc chặt chẽ hơn nữa giữa quặng, nước và dầu. Trong một ống nghiệm khác chứa hỗn hợp, chúng ta thêm một ít bột giặt hoặc xà phòng và cũng sẽ quan sát sự phân tách đó.

Trong kỹ thuật, người ta làm giàu quặng đồng, chì, molipden và uran bằng cách tương tự. Muốn vậy, quặng phải được nghiền nhỏ, trộn với nước, dầu và chất hoạt động bề mặt rồi cho một dòng nước chảy mạnh hoặc một dòng không khí đi qua hỗn hợp này. Lớp trên được tách ra, chứa quặng đã được làm giàu. Phương pháp đó gọi là *làm giàu bằng tuyển nổi* hay vắn tắt là *tuyển nổi*.

Thiêu quặng

Để thiêu quặng sunfua, chúng ta dùng kẽm sunfua hoặc chì sunfua. Cho bột của quặng sunfua thô vào giữa một ống bằng thủy tinh chịu nhiệt dài khoảng 25 cm. Đậy một đầu ống bằng bông thủy tinh và nút có bọc một lá nhôm để bảo vệ khỏi nhiệt độ cao. Lắp một ống thủy tinh uốn cong vào lỗ của nút và nối ống này với bình rửa, trong đó đựng dung dịch chất màu fuchsin hoặc nước thường. Trong suốt thời gian thí nghiệm phải thổi

không khí phía trên quặng sunfua. Để thực hiện điều này, ta hãy dùng một bơm hút nước hoặc đẩy không khí từ phía đối diện của ống thủy tinh, nhờ bơm không khí, quạt, máy hút bụi làm việc như một máy đẩy không khí. Tuy nhiên, dòng không khí không được quá mạnh. Trong trường hợp cần thiết, chúng ta sẽ điều chỉnh dòng không khí nhờ một ống hình chữ T có ống cao su hoặc van để tạo thành bọt trong bình rửa khí một cách thường xuyên với tần số cao.

Đốt sunfua đến nóng đỏ trong ống chịu nhiệt nhờ đèn Bunsen mạnh (với đệm có rãnh) và cho qua ống một dòng không khí trong 10—15 phút. Sunfua sẽ bị chuyển hóa thành oxit. Khi đốt nóng sunfua kẽm, chúng ta sẽ nhận ra màu vàng quen thuộc (và khi nguội chuyển thành trắng) của oxit kẽm. Đồng thời dung dịch fuchsin bị mất màu. Mùi xốc của oxit lưu huỳnh (IV)—khí sunfurơ—lan tỏa ra. Phương trình chung của quá trình là như sau:

$$2MeS + 3O_2 \rightarrow 2MeO + 2SO_2$$

Quá trình thiêu các kim loại nặng là phát nhiệt, nghĩa là quá trình xảy ra sẽ tách ra một nhiệt lượng. Cho nên sau khi phản ứng đã bắt đầu, có thể ngừng hoặc hạn chế việc cung cấp nhiệt. Trong quy trình kỹ thuật, nhiệt độ được tự duy trì.

Làm nóng chảy đồng và chì trong chén thí nghiệm

Chất khử đơn giản nhất và rẻ tiền nhất của quặng oxit là cacbon. Trước đây trong ngành luyện kim người ta dùng than gỗ để xử lý các oxit và ngày nay dùng than cốc. Cacbon có thể khử được oxit của nhiều kim loại, nhưng để tiến hành phản ứng cần dùng nhiệt độ cao. Để thu được đồng và chì cần nhiệt độ

nung đến đỏ rực. Muốn đốt nóng một chén thí nghiệm nhỏ bằng sứ dung tích 10 ml đến trạng thái cần thiết, ta tự chế tạo một lò chén đơn giản. Dùng một chiếc đục nhọn và một chiếc búa nhỏ đục một lỗ vào mấy viên gạch samot cũ, sao cho khi lắp những viên ấy lại sẽ được một lỗ hình quả lê trong đó đặt được chén trên đế hình tam giác làm bằng dây thép. Đậy phía trên bằng một chậu hoa, đáy có lỗ, úp ngược. Ý đồ là làm thế nào để nhiệt độ chỉ tập trung vào khoảng không gian để chén, và giảm lượng nhiệt tổn thất gây ra do sự làm lạnh của dòng không khí hoặc bức xạ. Trong bất cứ trường hợp nào cũng nên quấn dây thép quanh chậu hoa để lỡ chậu hoa bị vỡ, những mảnh cũng không rời ra.

Đặt dụng cụ đó lên kiềng ba chân và đốt nóng phía dưới bằng ngọn lửa không phát sáng của đèn Bunsen. Tất nhiên nếu dùng đèn thổi thủy tinh thì nhiệt độ cần thiết đạt được nhanh hơn.

Khử oxit đồng

Sấy khô khoảng 10g oxit đồng (II) CuO khi đốt nóng v[illegible] phải chiếc chén hở hoặc bát sứ ở nhiệt độ trên 100°C. Lấy chày nghiền oxit và trộn với 1g than gỗ nghiền mịn (có thể dùng dao cạo than thành bột)

Cho hỗn hợp vào chén sứ nhỏ, đậy hờ bằng nắp để khí cacbonic tạo thành có thể bay hơi được. Đốt nóng mạnh hỗn hợp trong chiếc lò của chúng ta cho tới khi phản ứng bắt đầu. Sau đó làm lạnh chén sứ và đổ nước vào chén. Nếu bị đục do huyền phù thì những hạt than gỗ nhẹ sẽ tách ra khỏi những hạt đồng màu đỏ nặng hơn. Có thể làm nóng chảy những hạt đồng trong chiếc chén đậy chặt ở nhiệt độ cao nhất trong lò. Nhân tiện ta cũng thử lại xem, nhiệt độ trong lò có đạt được trên 1000°C không?

Chì từ monoxit chì

Chúng ta dùng nguyên liệu ban đầu là oxit chì (II) còn gọi là monoxit chì. Loại bột nặng màu vàng này được dùng để làm cao dán và mattit nên có thể mua được ở các hiệu thuốc hay cửa hàng dụng cụ gia đình. Sấy khô 15g oxit chì, như đã mô tả ở trên, và trộn với 1g than gỗ dạng bột. Đổ hỗn hợp vào chén, phủ bên trên bằng những mẩu than và đậy hờ bằng nắp. Đốt mạnh hỗn hợp trong lò khoảng 10 phút, sau đó dùng lõi than khuấy đều và đốt trong lò 10 phút nữa. Cuối cùng mở lò, dùng kẹp lấy chén ra khi còn nóng và đổ ra chì nóng chảy.

Kim loại từ piroluzit

Các oxit kim loại có thể phân hủy khi tác dụng với các kim loại hoạt động hơn. Chúng đẩy các kim loại kém hoạt động ra khỏi các hợp chất với oxi. Người ta thường đặc biệt hay dùng nhôm, magie và natri làm chất khử. Phản ứng với magie xảy ra rất mãnh liệt, kết quả là tạo ra các sản phẩm rất bẩn; vì vậy chúng ta sẽ dùng nhôm « hiền lành » hơn. Tuy nhiên, khi thực hiện những thí nghiệm sau đây cần phải tuân thủ một cách chính xác tỷ lệ định lượng giữa các chất và bảo quy luật của kỹ thuật an toàn.

Điều chế mangan

Trộn 6g oxit mangan (piroluzit) MnO_2 và 2g bột nhôm hoặc vỏ bào nhôm rất mỏng. Cho hỗn hợp lên một mảnh sứ hay mảnh đất sét lớn. Để khơi mào cho ngọn lửa, rắc lên hỗn hợp một chút (!) bột magie và cắm vào một đoạn băng magie sẽ được đốt cẩn thận. Để có thể duy trì một khoảng cách thích hợp, chúng ta buộc đèn Bunsen vào một cái gậy dài 1m. Cũng có thể đốt

trực tiếp bằng đèn Bunsen nếu đưa vào đó ngọn lửa không phát sáng. Phản ứng xảy ra với ngọn lửa sáng rực. Sau khi nguội, ta sẽ phát hiện thấy những hạt mangan nóng chảy rất nhỏ màu sẫm (hàm lượng mangan 95 — 98%). Kim loại rất dòn, có thể lấy búa đập thành bột; có điều cần phải làm điều này trên giá bằng thép. Những mảnh vụn mới có màu sáng bạc, nhưng trong không khí chúng nhanh chóng bị xám lại do tạo thành lớp màng mỏng, màu của sự oxi hóa.

Nhôm chuyển thành oxit nhôm theo phương trình sau đây:

$$3MnO_2 + 4Al \rightarrow 2Al_2O_3 + 3Mn$$

Khi tiến hành thí nghiệm cần phải đeo kính bảo vệ vì trong quá trình phản ứng có thể bay ra những tia lửa nóng. Không được đặt gần bất cứ chất nào hoặc đồ vật nào dễ bắt lửa.

Nếu thấy không thành công (hỗn hợp không bắt cháy) tuyệt đối không ghé sát ngay vào hỗn hợp để xem xét. Hãy đợi ít nhất là 5 phút vì không ít trường hợp có thể xảy ra «sự cháy chậm» bất ngờ.

Việc khử oxit của các kim loại bằng nhôm kim loại gọi là phương pháp *nhiệt nhôm*. Có thể khử oxit niken và crom tương tự như vậy. Trong phương pháp nhiệt nhôm, để hiệu suất của kim loại cao, người ta thay thế bột nhôm bằng hạt nhôm. Hạt nhôm chẳng những phản ứng không mãnh liệt như vậy mà còn bốc cháy khó khăn hơn.

Điều chế magie bằng cách điện phân khối nóng chảy

Ở một trong những thí nghiệm đầu tiên, chúng ta đã phân tích nước thành những nguyên tố nhờ dòng điện. Cũng bằng

cách đó, chúng ta có thể phân tách các hợp chất kim loại nếu cho dòng điện một chiều đi qua khối nóng chảy của muối. Muối nóng chảy thường có tính dẫn điện khá cao. Các ion kim loại mang điện tích dương tách ra ở cực âm (catot) trong điện trường, còn các anion ở cực dương (anot). Như vậy ta có thể điều chế được những kim loại rất hoạt động, nhưng trường hợp đó, chúng không được tác dụng với không khí hoặc vật liệu làm điện cực.

Magie từ cacnalit

Năm 1809, nhà hóa học Anh Davy lần đầu tiên thu được natri và kali bằng cách điện phân khối nóng chảy các hợp chất của chúng. Ta hãy thử điều chế một ít magie kim loại cũng bằng cách này.

Trước hết, để điện phân cần một nguồn điện một chiều mạnh. Có thể dùng ắc quy điện áp 12V, không nhất thiết phải mới vì thí nghiệm thành công hơn cả khi cường độ dòng cao, dễ dàng dẫn đến đoản mạch và làm hỏng ắc quy. Một chiếc ắc quy ôtô dùng đã lâu, cần phải nạp điện cũng thuận tiện.

Chất điện ly dùng để điều chế magie là cacnalit — clorua hỗn tạp của kali và magie có thành phần $KCl.MgCl_2.6H_2O$, chẳng hạn gặp trong muối thải ở Stasfurg. Muối khan rất tiện để điều chế magie bằng phương pháp điện phân nhờ ở điểm chảy tương đối thấp. Thực ra các chất điện ly thường sản xuất bằng cách nhân tạo, lấy ra từ các khoáng vật chứa magie khác nhau, đầu tiên là oxít magie, từ đó, người ta thu được magie clorua $MgCl_2$. Muối này được làm nóng chảy với kali clorua và các muối phụ gia khác.

Hòa tan 15g magie clorua tinh thể (muối chất), 5g kali clorua và 2g amôn clorua trong một bát sứ, khuấy liên tục và đun nóng trong một lượng nhỏ nước ; tiếp tục khuấy và cô dung dịch đến khi khô. Đun tiếp phần còn lại ở nhiệt độ 300°C để

loại bằng hết nước ra khỏi muối. Sau khi để nguội, nghiền muối thành bột và cho vào trong một chén sứ nhỏ dùng làm bề điện phân. Dùng lõi than và một chiếc đinh đập dẹp hay tốt hơn là một băng sắt mỏng chiều rộng 10mm làm điện cực. Để tránh sự kết hợp giữa magie và clo cần đặt giữa các điện cực một tấm phân cách bằng cáctông amian, phần dưới lấy đinh đục nhiều lỗ nhỏ. Trước khi thí nghiệm cần đốt nóng cactông nhiều lần trên ngọn lửa để loại bỏ hết các tạp chất hữu cơ.

Sau khi lắp bề, nối lõi than với cực dương của ăcquy và điện cực bằng sắt với cực âm. Giữa ăcquy và bề điện phân mắc một đoạn dây thép dài 2m, đường kính 0,5mm làm điện trở. Mạch điện sẽ đóng kín khi nối dây với kẹp của ăcquy.

Cần phải đốt nóng chén bằng ngọn lửa mạnh nhất của đèn Bunsen hoặc đèn thổi thủy tinh cho đến khi các chất chứa trong đó không nóng chảy nữa. Dùng một đinh sắt hoặc que đan khuấy hỗn hợp. Sau đó giảm ngọn lửa và đóng mạch điện. Sau 20—30 phút, ngừng thí nghiệm, đổ khối nóng chảy từ chén ra, để nguội và dùng dao cắt. Chúng ta sẽ thấy những hạt magie nhỏ, nhất là ở khoảng không gian quanh catot. Thu lấy những hạt này vào thìa sứ, nhúng một thời gian ngắn vào axit clohidric rồi thả vào rượu metilic hoặc etilic tinh khiết. Trên kim loại xuất hiện ánh bạc, nhưng nhanh chóng bị mờ trong không khí.

Sắt và niken ở dạng bất thường

Cũng có thể thu được kim loại bằng cách đun nóng các hợp chất dễ phân hủy. Chẳng hạn phần lớn muối của kim loại quý khi đun nóng bị phân hủy thành các hợp phần. Bằng cách đó người ta có thể điều chế được các kim loại không quý dưới dạng bột rất mịn, cực kỳ hoạt động về mặt hóa học. Trước hết chúng ta hãy nghiên cứu điều đó trên thí dụ của sắt.

Điều chế bột sắt

Hòa tan khoảng 3 gam axit xitric trong 10 ml nước và thêm một nửa thìa cà phê bột sắt mịn hoặc mạt sắt rất nhỏ. Đun nóng các chất trong ống nghiệm cho tới khi sắt hòa tan. Tùy theo mức độ cần thiết, sẽ thêm nước. Sau đó, lại đun nóng cho tới khi nước bay hơi hoàn toàn, đậy ống nghiệm bằng bông thủy tinh và tiếp tục đun mạnh cho tới khi ống nghiệm bị phủ bởi một lớp xám. Bỏ bông thủy tinh ra và lấy dây thép cạo những vụn sắt phân tán mịn vào một tấm vật liệu chịu lửa. Thông thường vụn sắt này tự nóng đỏ lên trong không khí. Sắt thu được bằng cách phân hủy nhiệt sắt xitrat, có khả năng tự bốc cháy và có thể gây ra hỏa hoạn.

Niken theo công đơn pha chế

Cũng có thể thu được niken dưới dạng bột mịn bằng cách phân hủy muối của axit hữu cơ. Nhưng vì niken hòa tan rất tồi trong các axit hữu cơ nên chúng ta điều chế niken metanat (hoặc format), nghĩa là muối niken của axit metanic (hoặc formic) như sau:

Ta kết tủa niken cacbonat bằng cách thêm soda vào niken sunfat. Niken cacbonat tác dụng với nước (thủy phân) chuyển một phần thành hidroxit niken. Lọc nhanh kết tủa và hòa tan khi đun nóng trong axit formic 30 — 50%. Lúc đó, axit cacbonic sẽ tách ra và tạo thành niken format $Ni(HCOO)_2$. Chất này sẽ kết tinh khi tăng nồng độ của dung dịch (Cẩn thận! Axit formic ăn da! Hơi bay ra rất độc! Cần làm thí nghiệm trong tủ hút hoặc ngoài trời!).

Ngoài ra, có thể điều chế muối nhờ phản ứng trao đổi kép. Hòa tan 5g niken sunfat trong nước và thêm dung dịch 4g natri format. Muối sẽ tác dụng với nhau theo phản ứng:

$$NiSO_4 + 2NaHCOO \rightarrow Ni(HCOO)_2 + Na_2SO_4$$

Khi tăng nồng độ của dung dịch, từ đầu niken metanat đã tách ra. Natri sunfat dễ tan ở lại trong nước cái.

Nung muối trong ống nghiệm, chúng ta thu được vụn bột niken nhẹ. Nhờ có bề mặt lớn, các kim loại phân tán mịn rất hoạt động hóa học. Thí dụ bột niken là chất xúc tác không thể thay thế được khi cộng hợp hidro (hiđro hóa) vào các hợp chất hữu cơ. Peroxit hidro (chúng ta có thể thử dễ dàng) bị phân hủy có xúc tác bằng kim loại phân tán mịn.

Từ các đơn pha chế của ngành luyện kim.

Các đồ vật bằng kim loại xung quanh chúng ta ít khi làm từ những kim loại nguyên chất. Chỉ có xoong nhôm và dây đồng chứa khoảng 99% nguyên tố tinh khiết mà thôi. Trong đa số các trường hợp khác, chúng ta tiếp xúc với các hợp kim (hỗn hợp của nhiều kim loại) mà đôi khi các phi kim cũng được thêm vào đó. Chẳng hạn các loại sắt và thép khác nhau cùng với các chất phụ gia kim loại, còn chứa cả những lượng nhỏ cacbon, có ảnh hưởng quyết định đến tính chất cơ học và tính chất nhiệt của hợp kim.

Đơn pha chế chung để thu được hợp kim là : đầu tiên, người ta nấu chảy thành phần có điểm nóng chảy cao nhất, sau đó thêm các thành phần còn lại. Theo sơ đồ đơn giản này có thể thu được một số hợp kim.

Những hợp kim của chì

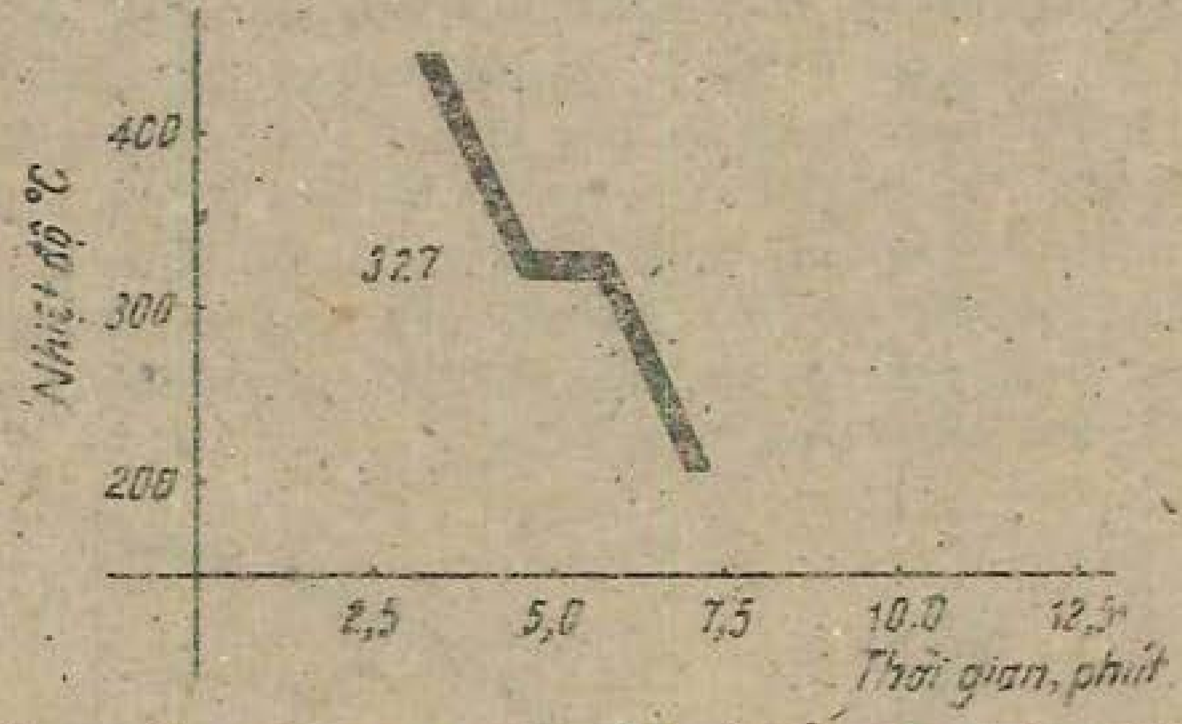
Đầu tiên, chúng ta hãy đun nóng chảy chì với thiếc và thu được hợp kim gần như tương ứng với thành phần của thiếc hàn.

Cho vào chén một vài gam chì và đun nóng chảy. Sau đó thêm thiếc và lấy dây thép để khuấy đều. Lấy kẹp gắp chén ra và đặt vào một chậu hoa, đổ cát khoảng 1/3 chậu. Nhiệt kế

nhúng vào chén chì ở 300—360°C. Trong quá trình nguội dần, cứ nửa phút chúng ta lại xem nhiệt độ và ghi vào một bảng đã chuẩn bị trước, trong đó cột bên trái ghi thời gian, cột bên phải ghi nhiệt độ. Sau khi đóng rắn hoàn toàn, chúng ta theo dõi quá trình nguội dần vài phút nữa và ngừng thí nghiệm.

Ai muốn có khái niệm đầy đủ về tính chất nhiệt của hợp kim, cần phải bắt đầu thí nghiệm từ chì nguyên chất, sau đó thêm từng lượng nhỏ thiếc cân chính xác và tăng dần. Bằng cách đó có thể dùng lại các hợp kim nói trên.

Chúng ta hãy biểu diễn sự phụ thuộc tương hỗ tìm thấy được bằng đồ thị.

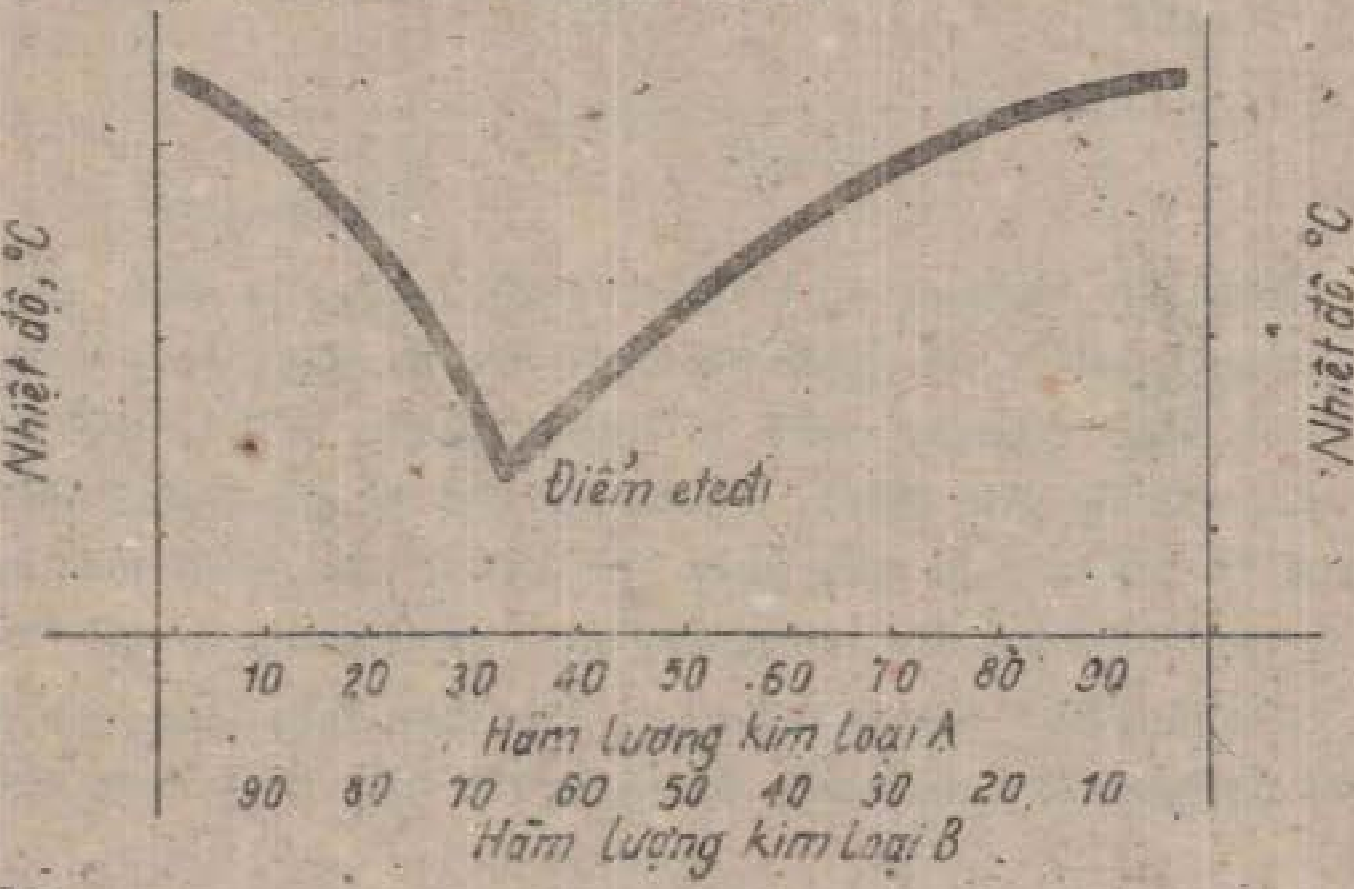


Trên giấy milimet, trục hoành (nằm ngang) là thời gian, trục tung là nhiệt độ. Hình vẽ thu được là một đường cong. Chì tinh khiết (nguyên chất) bị lạnh dần đến 327°C. Sau đó đến đoạn thẳng nằm ngang, vì kim loại rắn lại, giải phóng nhiệt lượng đã hấp thụ khi nóng chảy. Sau khi đã rắn hoàn toàn lại có sự nguội đi đồng đều tương ứng với đường thẳng trên đồ thị.

Khi tăng hàm lượng thiếc, hợp kim luôn luôn đóng rắn ở nhiệt độ thấp hơn. Lúc bắt đầu đóng rắn diễn tả ở đoạn uốn

ít nhiều rõ rệt hơn của đường cong làm nguội. Chỉ ở 183,3°C lại thấy (không phụ thuộc vào thành phần của hợp kim) vùng có nhiệt độ không đổi. Sau đó, khối nóng chảy đóng rắn hoàn toàn và nguội đi đồng đều.

Có thể giải thích tính chất độc đáo đó của hợp kim như sau. Đầu tiên chì nguyên chất tách ra khỏi hợp kim giàu chì (vùng chuyển từ điểm uốn thứ nhất đến *đường ngang*). Hiện tượng đó tiếp diễn cho tới khi hợp kim lỏng đạt được thành phần có điểm nóng chảy thấp nhất. Hợp kim này gọi là hợp kim otecti, tách ra dưới dạng duy nhất nguyên vẹn và là nguyên nhân xuất hiện đường ngang ở 183°C. Thành phần của nó: 73,9% (nguyên tử) thiếc và 26,1% (nguyên tử) chì, nghĩa là 16,2g thiếc trên 10g chì. Nếu ta điều chế ngay hợp kim có thành phần này thì nó đóng rắn ở 183°C và trên đường cong nguội đi sẽ không có điểm uốn. Trong các hợp kim có hàm lượng thiếc cao hơn, lúc đầu thiếc sẽ tách ra và sau đó lại tới thành phần otecti. Từ nhiều đường cong nguội đi người ta thu được giản đồ trạng thái nhiệt đầy đủ (xem hình vẽ), đặc trưng cho những tính chất quan trọng nhất của hợp kim. Giản đồ cũng có thể rất phức tạp, chẳng hạn có một vài điểm otecti.



Có thể dùng hợp kim của chúng ta làm hợp kim hàn. Để dùng vào mục đích này, thích hợp nhất là các hợp kim có hàm lượng chì 50—70% (khối lượng).

Theo những đơn pha chế sau đây có thể thu được các hợp kim dễ nóng chảy.

Hợp kim Newton: 31 phần (khối lượng) chì, 19 phần thiếc và 50 phần bismut. Nhiệt độ chảy 95°C.

Hợp kim Wood: 25 phần chì, 12,5 phần thiếc, 50 phần bismut, 12,5 phần cadmi (cadmi tốt nhất là lấy ở các xưởng mạ). Nhiệt độ chảy 60°C.

Thìa làm bằng hợp kim này sẽ bị nóng chảy nếu như dùng nó để khuấy cà phê nóng. Trước đây người ta dùng nó để biểu diễn những thí nghiệm vui. Nhưng nước giải khát khuấy theo kiểu này rất độc vì muối của chì và bismut.

Tại chiếc lò nhỏ tự tạo của chúng ta, có thể thu được cả một ít đồng thau. Nấu chảy đồng nhờ đèn Bunsen, hay tốt hơn, dùng đèn thổi thủy tinh và sau đó thêm những cục kẽm; cũng có thể đặt ngay những cục của hai kim loại này vào chén. Chẳng hạn đồng thau chứa 60 phần (khối lượng) đồng, và 40 phần kẽm. (1)

Để kẽm dưới áp suất, người ta dùng hợp kim chứa 94% kẽm, 4% nhôm và 2% đồng.

Tôi thép

Trong số tất cả các hợp kim thì hợp kim của thép với các thành phần khác nhau có ý nghĩa lớn nhất. Các loại thép chế

(1) Ở Liên Xô, người ta cũng ký hiệu đồng thau theo hàm lượng đồng. Thau mác L.80 chẳng hạn có nghĩa là thau chứa 79—81% đồng, còn lại là kẽm (chú thích của bản dịch tiếng Nga).

tạo đơn giản gồm sắt có độ tinh khiết tương đối cao với một lượng nhỏ (0,07—0,5%) phụ gia cacbon, còn thép cao cấp được sản xuất bằng cách bổ sung vào sắt cả silic, đồng, mangan, niken, crom, wolfram, vanadi và molypden.

Chúng ta sẽ hài lòng với một vài thí nghiệm đơn giản. Để thử nghiệm về tôi thép, chúng ta hãy lấy một lưỡi dao cạo đã dùng. Không những lấy các lưỡi dao cạo cũ, mà tìm cả lưỡi dao bằng thép hợp kim không rỉ « Polsive » hoặc « Croma » [1]. Lưỡi dao được sản xuất từ vật liệu rất mềm, chẳng hạn không vạch được thủy tinh. Nếu dùng kẹp để đưa lưỡi dao cạo vào ngọn lửa không phát sáng của đèn Bunsen, thì bề mặt của nó lúc đầu bị vàng, sau đó thành xanh và cuối cùng màu xám. Do sự đun nóng đã xuất hiện *màu bị oxi hóa* của lớp màng rỉ sắt mỏng Fe_3O_4. Nếu nhúng lưỡi dao đang nóng đỏ vào nước lạnh, thì lớp màng tạo thành trong bầu khí quyển oxi hóa sẽ bị tách ra dưới dạng vảy sáng. Thép trở nên dòn và bị gãy dễ dàng khi uốn. Nhưng cũng vì thế mà độ cứng của nó tăng lên và bây giờ có thể rạch được thủy tinh không khó khăn gì. Để khỏi bị dòn, lại giữ được độ cứng, sau khi làm nguội nhanh lại đưa lưỡi dao vào đốt nóng một ít nữa ở nhiệt độ 220 - 700°C tùy theo chất lượng và mục đích sử dụng.

Nếu như đốt nóng lưỡi dao trên bếp điện kín hoặc trong chậu đựng dầu (Cẩn thận!) tới 230—330°C, ta thấy đầu tiên lưỡi dao bị vàng, sau đó nâu, đỏ, xanh lá cây và cuối cùng có màu xám của sự oxi hóa. Thông thường kim đĩa hát và lưỡi dao cạo được xử lý bằng cách « cho nghỉ » cho tới khi có màu vàng ở 230°C ; kim đồng hồ được xử lý tới khi có màu xanh

(1) Có thể dùng lưỡi dao « Leningrad » (Chú thích của bản dịch tiếng Nga).

nhạt ở 310°C; lưỡi cưa và dao tới khi có màu xanh lam ở 295°C.

Thép crom—niken cao cấp có những tính chất cơ học đặc biệt bên cạnh độ bền ăn mòn tuyệt vời nên rất đắt. Trong số này, chúng ta đã nhắc đến loại phổ biến nhất là thép 18/8 ở phần trên. Crom trong thành phần của thép tạo ra lớp bề mặt thụ động hóa (ta sẽ nói tỉ mỉ hơn trong phần « Giáo trình nhỏ về điện hóa học của các kim loại »), làm độ bền ăn mòn tăng lên rất nhiều, còn nếu thêm niken sẽ cải thiện được các tính chất cơ học.

Trong một vài thí nghiệm, trước hết chúng ta sẽ thấy các mẫu thử bằng thép không rỉ (lưỡi dao cạo không rỉ, con dao gãy) hầu như không bị axit nitric và sunfuric mạnh phá hủy. Nhưng axit clohidric, do phá hủy được từng phần lớp bảo vệ, khiến cho thép bị ăn mòn đâm xuyên. Để đưa một lượng nhỏ kim loại vào dung dịch, chúng ta hãy xử lý mẫu thép trong ống nghiệm bằng nước cường toan. (Nước cường toan gồm ba phần thể tích axit clohidric đậm đặc và một phần axit nitric đậm đặc. (Chú ý! Hỗn hợp rất ăn mòn, hơi rất độc!). Sau đó pha loãng cẩn thận dung dịch bằng nước gấp 5 lần, trung hòa bằng cách thêm dần dung dịch sôđa và thực hiện các phản ứng phát hiện crom, niken và molyden đã mô tả ở trên. Thép không rỉ thường chứa khoảng 2% molypden để làm tăng thêm độ cứng của dụng cụ sản xuất từ thép.

Chúng tôi xin bạn đọc tự mình thử độ ăn mòn của các mẫu sắt và thép có nguồn gốc và cách xử lý khác nhau. Ta hãy nhúng các mẫu vào dung dịch nước ở đáy các bình thủy tinh. Kiểm tra tác dụng của nước thường, nước cất, nước muối, dung dịch magie clorua, amoniac, axit sunfurơ cũng như các axit hữu cơ và vô cơ loãng. Trong các chất lỏng ít ăn mòn, rỉ tạo ra mạnh

hơn cả ở gần bề mặt dung dịch vì ở đây hàm lượng oxi cao nhất. Tác dụng ăn mòn mạnh của oxit lưu huỳnh (IV) là vấn đề quan trọng nhất khi phải làm sạch các khí thải công nghiệp, được tách ra trong quá trình chế biến than, quặng mỏ và có chứa SO_2.

3. GIÁO TRÌNH NHỎ VỀ ĐIỆN HÓA HỌC CÁC KIM LOẠI

Chúng ta đã làm quen với quá trình điện phân dung dịch clorua của kim loại và điều chế các kim loại kiềm từ khối nóng chảy. Bây giờ chúng ta hãy thử nghiên cứu một số quy luật của điện hóa học các dung dịch nước, pin galvanic, cũng như làm quen với việc tạo ra các lớp mạ bảo vệ bằng một vài thí nghiệm không phức tạp. Các phương pháp điện hóa học được dùng trong hóa học phân tích hiện đại dùng để xác định những đại lượng quan trọng nhất của hóa học lý thuyết. Cuối cùng, hiện tượng ăn mòn các đồ vật bằng kim loại đem lại những tổn thất to lớn cho nền kinh tế quốc dân, trong đa số trường hợp cũng là các quá trình điện hóa.

Dãy điện thế của kim loại

Một mắt xích cơ bản để hiểu các quá trình điện hóa là *dãy điện thế* của các kim loại. Các kim loại có thể sắp xếp thành một dãy bắt đầu từ kim loại hoạt động hóa học mạnh nhất và kết thúc bằng các kim loại quý kém hoạt động nhất : Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Be, Mn, Zn, Cr, Ga, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, Sn Pb, H, Sb, Bi, As, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Theo những giả thuyết mới nhất, dãy điện thế đối với các kim loại quan trọng nhất và hidro (1) là như vậy. Nếu điện cực của một chiếc pin làm bằng hai kim loại bất kỳ trong dãy, thì ở kim loại nào đứng trước sẽ xuất hiện điện thế âm. Độ lớn của điện thế (hiệu thế) phụ thuộc vào vị trí của nguyên tố trong dãy điện thế và vào tính chất của chất điện ly.

Chúng ta hãy xác định bản chất của dãy điện thế qua một vài thí nghiệm đơn giản ; và để làm điều đó, chúng ta cần một nguồn điện và các dụng cụ đo điện.

Lớp mạ kim loại, «cây» và «họa tiết tinh thể băng» không cần dòng điện

Ta hòa tan khoảng 10g đồng sunfat tinh thể trong 100ml nước và nhúng vào dung dịch một chiếc kim bằng thép hoặc một miếng sắt tây. (Nên dùng giấy nhám đánh sạch sắt tới khi sáng bóng). Một lúc sau, sắt bị phủ một lớp đồng màu hơi đỏ. Sắt hoạt động hơn đã đẩy đồng ra khỏi dung dịch, đồng thời sắt bị hòa tan dưới dạng ion, và đồng tách ra dưới dạng kim loại. Quá trình tiếp diễn cho tới khi dung dịch không tiếp xúc với sắt nữa. Khi đồng đã phủ toàn bộ bề mặt của sắt, thì thực tế quá trình ngừng lại. Trong trường hợp này lớp đồng tương đối xốp được tạo thành khiến cho không thể thu được lớp mạ bảo vệ nếu không dùng dòng điện.

---

(1) Chúng ta đã có lần nói đến dãy điện thế. Ở đây dãy này được trình bày dưới dạng tương ứng với dung dịch muối kim loại 1N trong nước ở nhiệt độ 25°C và áp suất khí quyền. Người ta cũng kể đến một số điều kiện khác : nồng độ axit hoặc kiềm, khả năng tạo thành chất, v.v. Do đó, không phải tất cả các điều kiện đó có thể thể hiện một cách chặt chẽ. Dãy nói trên chỉ mang tính chất định hướng. (Chú thích của bản dịch tiếng Nga).

Trong các thí nghiệm tiếp sau, ta thả vào dung dịch đồng sunfat các băng nhỏ bằng lá kẽm hoặc chì. Mười lăm phút sau, lấy chúng ra khỏi dung dịch, rửa và nghiên cứu dưới kính hiển vi. Chúng ta sẽ thấy những họa tiết đẹp, giống như tinh thể băng, trong ánh sáng phản chiếu có màu đỏ và do từ đồng được tách ra. Ở đây cũng những kim loại hoạt động hơn chuyển đồng từ ion thành trạng thái kim loại.

Đến lượt mình, đồng cũng có thể đẩy được những kim loại đứng sau trong dãy điện thế, nghĩa là hoạt động kém hơn. Nhỏ vài giọt dung dịch bạc nitrat lên một băng đồng lá hoặc dây dẫn bằng đồng dập dẹp (đã làm sạch bề mặt đến sáng bóng). Nhìn bằng mắt thường cũng có thể nhận thấy những vết đen, dưới kính hiển vi trong ánh sáng phản chiếu chúng có dạng hình kim nhỏ và những họa tiết hình cây (gọi là dendrit).

Để tách kẽm không dùng điện, cần phải sử dụng kim loại hoạt động hơn. Loại trừ những kim loại phản ứng mãnh liệt với nước, chúng ta thấy magie đứng trước kẽm trong dãy điện thế. Cho một vài giọt kẽm sunfat lên một mảnh magie hoặc vỏ bào electron mỏng. Chúng ta sẽ thu được dung dịch kẽm sunfat bằng cách hòa tan một cục kẽm trong axit sunfuric loãng. Cùng với kẽm sunfat, bổ sung thêm vài giọt cồn. Sau một thời gian ngắn, ta nhận thấy trên magie, nhất là dưới kính hiển vi, kẽm tách ra dưới dạng những tinh thể nhỏ.

Nói chung, bất cứ thành viên nào của dãy điện thế cũng có thể bị đẩy ra khỏi dung dịch mà nó tồn tại dưới dạng ion và chuyển thành trạng thái kim loại. Nhưng khi thử các cách kết hợp có thể xảy ra, chúng ta có thể thất vọng. Dường như là nếu nhúng một băng nhôm vào dung dịch các muối đồng, sắt, chì và kẽm thì những kim loại này sẽ tách ra trên nhôm. Nhưng điều

đó lại không xảy ra. Nguyên nhân của sự « trục trặc » đó không phải là dãy điện thế sai, mà chính là phản ứng bị kìm lại vì trong trường hợp này tạo ra một màng oxit trên bề mặt nhôm. Trong những dung dịch như vậy, người ta nói là nhôm bị *thụ động hóa*.

Hãy nhìn sau hậu trường

Để thiết lập các quy luật của những quá trình xảy ra, chúng ta có thể giới hạn việc nghiên cứu vào các cation mà loại trừ các anion, vì bản thân chúng không tham gia phản ứng. (Thực ra, dạng anion có ảnh hưởng đến tốc độ kết tủa). Để đơn giản, chúng ta giả thiết rằng các kim loại tách ra và hòa tan đều có hóa trị 2, thì có thể viết:

$$Me_1 + Me_2^{2+} \rightarrow Me_1^{2+} + Me_2$$

trong đó, ở thí nghiệm đầu tiên $Me_1 = Fe$, $Me_2 = Cu$. như vậy, quá trình là trao đổi điện tích (điện tử) giữa các nguyên tử và ion của cả hai kim loại. Nếu xem xét riêng (như các phản ứng trung gian) sự hòa tan sắt và kết tủa đồng, thì chúng ta thu được:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu.$$

Bây giờ chúng ta xem xét trường hợp, khi kim loại bị nhúng trong nước hoặc trong dung dịch muối mà cation của nó không có khả năng trao đổi, vì vị trí của nó trong dãy điện thế. Tuy vậy, kim loại vẫn có khuynh hướng chuyển vào dung dịch dưới dạng ion. Khi đó, nguyên tử kim loại sẽ cho hai điện tử (nếu kim loại hóa trị 2), bề mặt của kim loại nhúng trong dung dịch sẽ tích điện âm so với dung dịch, còn trên ranh giới phân cách sẽ tạo thành một lớp điện kép. Hiệu số điện thế sẽ ngăn cản

không để kim loại hòa tan tiếp, cho nên quá trình bị tạm dừng lại một cách nhanh chóng. Nếu như nhúng vào dung dịch hai kim loại khác nhau thì cả hai đều bị tích điện, nhưng kim loại hoạt động kém hơn sẽ tích điện yếu hơn, vì thế, các nguyên tử của nó ít có khuynh hướng tách điện tử. Nối hai kim loại này bằng một dây dẫn. Do có hiệu điện thế, dòng điện tử chuyền dời từ kim loại hoạt động mạnh hơn sang kim loại hoạt động yếu hơn, tạo thành cực dương của pin. Quá trình xảy ra trong đó kim loại hoạt động mạnh hơn chuyển vào dung dịch, còn các cation từ dung dịch sẽ tách ra trên kim loại quý hơn.

Bản chất của pin galvanic

Bây giờ ta hãy minh họa những lý luận trừu tượng nói trên bằng một vài thí nghiệm (những lý luận đó đã đơn giản hóa đi nhiều).

Trước hết, đổ đến nửa cốc thủy tinh dung tích 250 ml dung dịch axit sunfuric 10% và thả vào đó những viên kẽm và đồng không nhỏ quá. Hàn hoặc kẹp chặt dây dẫn đồng vào hai điện cực, nhưng các đầu của dây dẫn không được tiếp xúc với dung dịch.

Khi các đầu của dây dẫn chưa nối với nhau, chúng ta sẽ quan sát sự hòa tan của kẽm, kèm theo sự tách hidro. Kẽm, như thấy trong dãy điện thế, hoạt động hơn oxi, cho nên kim loại có thể đẩy hidro khỏi trạng thái ion. Trên cả hai kim loại đều tạo thành lớp điện kép. Thế hiệu giữa các điện cực, đơn giản nhất là phát hiện nhờ von kế. Ngay khi lắp dụng cụ này vào mạch, kim chỉ khoảng 1 V, nhưng sau đó, điện thế giảm nhanh chóng. Nếu nối vào pin một bóng đèn nhỏ, dùng điện thế 1 V, thì bóng đèn sẽ cháy, lúc đầu khá mạnh, sau đó yếu dần.

Theo độ phân cực của đầu cực điện trong dụng cụ có thể kết luận rằng điện cực đồng là cực dương. Không cần dụng cụ

đo cũng có thể chứng minh được điều đó khi nghiên cứu các quá trình điện hóa. Trong một cốc nhỏ hoặc trong ống nghiệm, chúng ta hãy chuẩn bị dung dịch muối ăn bão hòa, thêm 0,5 ml dung dịch chỉ thị phenolphtalein trong rượu, rồi nhúng cả hai điện cực đã đóng mạnh bằng dây dẫn vào dung dịch đó. Quanh cực âm, ta sẽ thấy xuất hiện màu đỏ nhạt do sự tạo thành natri hidroxit trên catot.

Trong những thí nghiệm khác, chúng ta có thể đặt trong « bể » các cặp kim loại khác nhau và xác định điện thế sinh ra. Thí dụ magie và bạc cho hiệu số điện thế đặc biệt lớn, do khoảng cách giữa chúng trong dãy điện thế khá xa nhau, ngược lại kẽm và sắt, khoảng cách rất nhỏ, nên dưới một phần mười của von. Dùng nhôm, thực tế chúng ta không thu được dòng điện nào vì hiện tượng thụ động hóa.

Tất cả các loại pin này, hay như các nhà điện hóa thường nói, các mạch này đều có một nhược điểm là, khi đo dòng điện, điện thế trong mạch giảm rất nhanh. Cho nên các nhà điện hóa luôn luôn đo giá trị thực của điện thế ở trạng thái ngắt mạch nhờ phương pháp *bù điện thế*, nghĩa là so sánh nó với điện thế của một nguồn điện khác.

Ta hãy xem xét các quá trình trong pin đồng—kẽm một cách tỉ mỉ hơn. Tại catot, kẽm chuyển vào dung dịch theo phương trình sau :

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

Trên anot đồng, các ion hidro của axit sunfuric phóng điện. Chúng kết hợp với điện tử, đi theo dây dẫn từ catot kẽm và kết quả là bọt hidro bay lên :

$$2\,H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Sau một thời gian ngắn, đồng bị bao phủ bằng một lớp bọt hidro mỏng. Lúc đó điện cực đồng biến thành điện cực hidro và hiệu điện thế giảm đi. Quá trình đó gọi là quá trình *phân cực hóa* của điện cực. Có thể loại trừ sự phân cực hóa đồng bằng cách thêm vào bể điện phân một ít dung dịch kali bicromat sau khi giảm thế hiệu. Sau đó, điện thế lại tăng, vì kali bicromat đã oxi hóa hidro thành nước. Trong trường hợp này, kali bicromat tác dụng như một *chất chống phân cực* (chất khử cực).

Trong thực tế, người ta dùng các mạch điện mà điện cực không bị phân cực, hoặc các mạch có thể loại trừ được hiện tượng phân cực bằng cách thêm các chất khử cực.

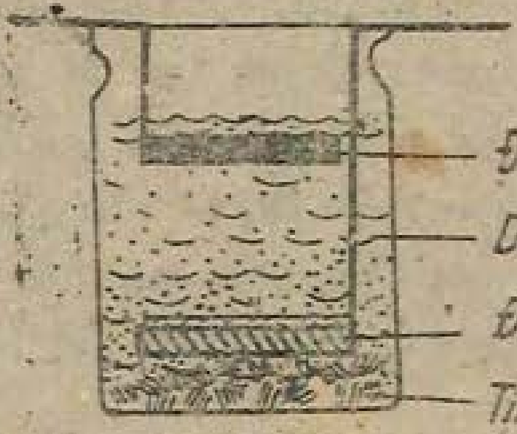
Chúng ta hãy tìm hiểu pin Daniel, trước đây thường được dùng làm nguồn điện để đưa ra thí dụ về pin không phân cực. Đây cũng là một pin đồng — kẽm, nhưng hai kim loại được nhúng vào hai dung dịch khác nhau. Điện cực kẽm đặt trong một bể bằng đất sét, đựng dung dịch axit sunfuric loãng (khoảng 20%). Treo bể đất sét này trong một chiếc cốc lớn, chứa dung dịch đồng sunfat đậm đặc, và dưới đáy có một lớp tinh thể đồng sunfat. Điện cực thứ hai trong cốc này là một xilanh uốn bằng đồng lá.

Có thể chế tạo pin này từ một bình thủy tinh, một bể bằng đất sét (bí làm thì có thể dùng chậu hoa sau khi đã bịt lỗ ở đáy) và hai điện cực có kích thước thích hợp.

Trong quá trình pin làm việc, kẽm bị hòa tan tạo thành kẽm sunfat, và trên điện cực đồng, các ion đồng bị tách ra. Trong trường hợp đó, điện cực đồng không bị phân cực và pin sẽ cung cấp một điện thế chừng 1 V. Đặc biệt theo lý thuyết, điện thế ở đầu cực lên tới 1,1 V nhưng khi đo, chúng ta thấy giá trị hơi nhỏ hơn do điện trở của bể điện phân.

Nếu chúng ta không sử dụng dòng điện của pin, thì cần phải rút điện cực kẽm ra khỏi dung dịch axit sunfuric vì nếu không nó sẽ bị hòa tan đồng thời tạo thành hidro.

Sơ đồ một «bể» điện phân (pin) đơn giản, không cần màng ngăn có lỗ xốp, được chỉ ra trên hình vẽ. Điện cực kẽm bố trí ở phía trên trong bình thủy tinh, còn điện cực đồng ở gần đáy. Tất cả «bể» đều đổ đầy dung dịch muối ăn bão hòa. Rắc một nhúm tinh thể đồng sunfat lên đáy bình. Dung dịch đồng sunfat đậm đặc tạo thành sẽ hòa trộn với dung dịch muối ăn rất chậm. Cho nên khi pin làm việc, trên điện cực đồng, chính đồng sẽ bám vào, còn ở phần trên của bể kẽm sẽ bị hòa tan dưới dạng sunfat hoặc clorua.



Ngày nay, hầu như người ta hoàn toàn dùng pin khô — sử dụng, thuận tiện hơn. «Thủy tổ» của chúng là pin Lo-langse. Điện cực là xilanh bằng kẽm và lõi than. Chất điện phân là khối nhão, chủ yếu gồm amôn clo-rua. Kẽm hòa tan trong khối nhão, và hidro tách ra ở cực than. Để tránh sự phân cực, người ta cho lõi than vào một túi vải chứa hỗn hợp bột than và piroluzit. Bột than làm tăng điện tích của điện cực, còn piroluzit tác dụng như một chất khử cực bằng cách oxi hóa chậm hidro. Thật ra, khả năng khử cực của piroluzit yếu hơn của kali bicromat đã nói trên. Cho nên, khi lấy dòng điện ra từ pin khô, điện thế giảm xuống nhanh chóng, pin bị «mệt mỏi» do sự phân cực. Chỉ một lúc sau, phản ứng oxi hóa hidro bằng piroluzit đã xảy ra. Như vậy, nếu dòng điện không

đi qua, pin sẽ được «nghỉ ngơi» một thời gian. Chúng ta thử lại điều này trên bộ pin có lắp bóng. Song song với đèn, nghĩa là trực tiếp với đầu cực, chúng ta lắp một von kế. Lúc đầu, điện thế lên tới 4,5 V (thông thường một bộ pin gồm 3 chiếc, mỗi chiếc có điện thế theo lý thuyết là 1,48 V). Một lúc sau, điện thế giảm xuống, ánh sáng đèn yếu đi. Theo von kế chỉ, chúng ta có thể đoán nhận rằng pin cần phải nghỉ một lúc.

Pin tái tạo được, thường gọi là acquy, chiếm một vị trí đặc biệt. Trong acquy, xảy ra phản ứng thuận nghịch, và có thể tích điện lại sau khi pin đã phóng điện bằng cách cắm vào nguồn điện một chiều bên ngoài.

Phổ biến nhất hiện nay là acquy chì; trong đó chất điện phân là axit sunfuric loãng, có nhúng vào đó hai tấm điện cực chì. Điện cực dương được phủ một tấm peoxit chì PbO_2 và điện cực âm là chì kim loại. Điện thế trên đầu cực lên tới 2,1 V. Khi phóng điện, trên cả hai tấm điện cực đều tạo thành chì sunfat, chất này khi nạp điện lại biến thành chì kim loại và peoxit chì.

Mạ điện

Quá trình kết tủa kim loại từ dung dịch nước nhờ dòng điện là các quá trình, ngược với sự hòa tan điện ly mà chúng ta đã làm quen khi nghiên cứu pin Galvanic. Trước hết, chúng ta hãy nghiên cứu sự kết tủa đồng, dùng trong điện lượng kế đồng để đo điện lượng.

Kết tủa kim loại bằng dòng điện

Sau khi gấp mép hai tấm phẳng bằng đồng lá mỏng, treo chúng lên thành đối diện nhau của cốc, hoặc tốt hơn, của một bể cá bằng thủy tinh. Nối dây dẫn vào các tấm này qua đầu cực.

Chuẩn bị chất điện ly theo đơn sau đây:

125g đồng sunfat tinh thể, 50g axit sunfuric đậm đặc và 50g cồn, còn lại là 1 lit nước. Đầu tiên chúng ta hòa tan đồng sunfat trong 500ml nước, sau đó thêm cẩn thận từng phần nhỏ một axit sunfuric (Nóng lên! Chất lỏng có thể bắn ra ngoài!) sau đó đổ rượu và bổ sung nước cho đến khi thể tích là 1 lit.

Đổ dung dịch này vào điện lượng kế và nối vào mạch một biến trở, ampe kế và acquy chì. Nhờ biến trở, chúng ta có thể điều chỉnh được dòng điện, sao cho mật độ dòng là 0,02—0,01 A/cm^2 diện tích điện cực. Nếu như bản đồng có diện tích 50 cm^2, thì cường độ dòng phải nằm trong khoảng 0,5-1 A.

Một lúc sau, tại catot (điện cực âm) bắt đầu tách ra đồng kim loại màu đỏ nhạt và tại anot (điện cực dương) đồng sẽ chuyển vào dung dịch. Để làm sạch tấm đồng, chúng ta cho dòng điện đi qua điện lượng kế trong khoảng nửa giờ. Sau đó, rút catot ra, lấy giấy lọc lau thật khô và cân chính xác. Đặt điện cực vào bể điện phân, đóng mạch nhờ biến trở và giữ cường độ dòng điện không đổi, chẳng hạn 1A. Một giờ sau ngắt mạch và cân lại catot đã sấy khô. Với dòng điện 1 A trong một giờ làm việc, khối lượng của catot đã tăng lên 1,18g.

Do đó, điện lượng bằng 1 ampe-giờ, khi đi qua dung dịch có thể tách ra 1,18g đồng. Hoặc nói chung: lượng chất tách ra tỷ lệ thuận với điện lượng đi qua dung dịch.

Để tách một đương lượng ion, cần phải cho qua dung dịch một điện lượng bằng tích số giữa điện tích của điện cực e và số Avogadro N_A.

$$eN_A = 1,6021.10^{-19}.6,0225.10^{23} = 9,65.10^4, \text{ A.s.mol}^{-1}.$$

Đại lượng này ký hiệu là F và được gọi là số Faraday để kỷ niệm người đầu tiên phát minh ra định luật điện phân (giá trị chính xác của F là 96498A.s.mol^{-1}). Do đó, để tách ra được

một số đương lượng nhất định n_ε từ dung dịch, thì cần cho qua dung dịch một điện lượng bằng $F.n_\varepsilon$ (A.s.mol^{-1}).

Nói cách khác,

$$It = F.n_\varepsilon$$

trong đó I là cường độ dòng, t là thời gian dòng điện đi qua dung dịch.

Trong phần «Cơ sở của việc chuẩn độ» đã chỉ ra rằng số đương lượng của chất n_ε bằng tích số giữa mol và hóa trị.

$$n_\varepsilon = nZ$$

Do đó,

$$It = F.nZ$$

Trong trường hợp này Z là điện tích của ion (đối với Ag^+, Z = 1, đối với Cu^2, Z = 2, đối với Al^{3+}, Z = 3, v.v.). Nếu diễn tả số mol dưới dạng tỷ số giữa khối lượng và khối lượng mol (n = m/M) thì chúng ta sẽ thu được công thức cho phép tính toán tất cả những quá trình xảy ra khi điện phân :

$$It = F.\frac{m}{M}.Z$$

Theo công thức này có thể tính được cường độ dòng:

$$I = \frac{FmZ}{tM} = \frac{9,65.10^4.1,18.2}{3600.63,54} \cdot \frac{A.s.g.mol}{s.mol.g} = 0,996A$$

Nếu đưa vào đây công thức để tính điện năng W_{el} :

$$W_{el} = UIt \text{ và } \frac{W_{el}}{U} = It$$

thì biết điện thế U, có thể tính được :

$$W_{el} = F.\frac{m}{M}ZU$$

Cũng có thể tính được cần bao nhiêu thời gian để tách bằng phương pháp điện phân một lượng chất nhất định hoặc khối lượng chất tách ra trong một thời gian nhất định.

Trong thời gian làm thí nghiệm, cần phải giữ mật độ dòng trong một giới hạn xác định. Nếu mật độ dòng dưới $0,01A/cm^2$, thì kim loại sẽ tách ra quá ít, vì sẽ tạo thành một phần ion đồng hóa trị một. Nếu mật độ dòng quá cao, lớp phủ bám vào điện cực sẽ yếu và khi rút điện cực ra khỏi dung dịch, lớp đó sẽ rời ra.

Trong thực tế người ta dùng các lớp mạ trên kim loại để bảo vệ kim loại khỏi bị ăn mòn và để thu được mặt bóng như gương.

Ngoài ra, các kim loại, nhất là đồng và chì được tinh chế bằng cách hòa tan anot, rồi sau đó lại từ dung dịch bám vào catot (gọi là đánh bóng điện).

Để mạ sắt bằng đồng hoặc niken, đầu tiên cần phải làm sạch bề mặt của vật mạ. Muốn vậy, cần đánh nhẵn bằng bột phấn và tiếp đó khử dầu mỡ bằng dung dịch kiềm loãng, nước và rượu. Nếu vật mạ bị rỉ, cần phải tẩy rỉ trước trong dung dịch axit sunfuric 10—15%.

Treo các vật mạ đã làm sạch vào bể điện phân (bể cá vàng nhỏ hoặc cốc thí nghiệm), và dùng nó làm catot.

Dung dịch để mạ đồng chứa 250g đồng sunfat và 80—100g axit sunfuric đậm đặc trong 1 lít nước (Cẩn thận !). Trong trường hợp này tấm đồng sẽ dùng làm anot. Bề mặt của anot cần xấp

xỉ bằng bề mặt vật cần mạ. Cho nên cần luôn luôn theo dõi sao cho anot đồng treo trong bể mạ ở cùng độ sâu với catot.

Ta sẽ thực hiện quá trình ở điện thế 3—4 V (hai chiếc acquy) và mật độ dòng là 0,02 — 0,4 A/cm². Nhiệt độ của dung dịch trong bể cần phải là 18—25°C. Cần chú ý rằng mặt phẳng anot và bề mặt cần mạ phải song song với nhau. Tốt nhất không dùng các đồ vật có hình dạng phức tạp. Thay đổi thời gian điện phân, có thể thu được lớp mạ đồng có độ dày khác nhau.

Người ta thường tiến hành mạ đồng sơ bộ để lớp mạ bằng kim loại khác bám lên lớp này. Người ta rất hay dùng phương pháp đó để mạ crom cho sắt, mạ niken cho kẽm lá và nhiều trường hợp khác. Thực ra, với mục đích này người ta dùng chất điện ly xianua rất độc.

Muốn điều chế chất điện phân để mạ niken chúng ta hòa tan 25g niken sunfat tinh thể, 10g axit boric hoặc 10g natri xitrat trong 400ml nước. Có thể tự làm lấy natri xitrat bằng cách dùng dung dịch kiềm loãng hoặc dung dịch sôđa trung hòa dung dịch 10g axit xitric. Một tấm niken có bề mặt lớn có thể dùng làm anot và acquy dùng làm nguồn điện. Giữ mật độ dòng bằng 0,005A/cm² nhờ một biến trở. Chẳng hạn khi bề mặt của vật mạ bằng 20 cm² thì cường độ dòng phải là 0,1 A. Nửa giờ sau, vật đó đã được mạ niken. Lấy nó ra khỏi bể, dùng vải lau sạch. Tuy nhiên, quá trình mạ niken không để gián đoạn thì tốt hơn, vì lớp mạ niken sau sẽ bám không chắc.

Để đạt được độ bóng như gương mà không cần đánh bóng cơ học, người ta thêm vào bể mạ chất phụ gia làm bóng. Thí dụ keo, tinh bột, đường là các chất phụ gia như vậy. Chúng ta có thể thêm vài gam đường vào bể niken và nghiên cứu tác dụng của nó.

Muốn điều chế chất điện phân để mạ crom cho sắt (sau khi đã mạ đồng sơ bộ), ta hòa tan 40g anhidrit của axit cromic Cr_2O_3 (Cẩn thận ! Độc !) và chính xác 0,5g axit sunfuric (tuyệt đối không lấy nhiều hơn) trong 100 ml nước. Quá trình xảy ra khi mật độ dòng khoảng 0,1 A/cm^2 ; anot là tấm chì, diện tích hơi nhỏ hơn diện tích vật cần mạ crom.

Tốt nhất là đun nóng nhẹ bể mạ niken và crom (khoảng dưới 35°C). Cần lưu ý rằng chất điện phân để mạ crom, nhất là trong quá trình dài và cường độ dòng điện cao, sẽ tách ra những hơi chứa axit cromic, rất hại cho sức khỏe. Cho nên cần tiến hành mạ crom trong tủ hút hoặc ngoài trời, như ngoài ban công chẳng hạn.

Khi mạ crôm (và cả mạ niken nữa nhưng ở mức độ thấp hơn), không phải toàn bộ dòng điện được dùng để kết tủa kim loại. Hidro sẽ thoát ra đồng thời. Trên cơ sở dãy điện thế, cần thấy trước rằng : các kim loại đứng trước hidro nói chung không tách ra từ dung dịch nước, mà ngược lại, chính hidro kém hoạt động hơn sẽ thoát ra. Nhưng ở đây, cũng như khi hòa tan các kim loại ở anot, việc thoát hidro ở catot thường bị kìm hãm và chỉ quan sát thấy khi điện thế cao. Hiện tượng đó gọi là hiện tượng *qua thế của hidro*, và đặc biệt lớn như trên chì chẳng hạn. Nhờ đó mà acquy chì mới có thể hoạt động được. Khi nạp điện cho acquy, thay PbO_2 trên catot lẽ ra sẽ xuất hiện hidro, nhưng nhờ hiện tượng quá thế, việc tách hidro chỉ bắt đầu khi acquy được nạp điện hầu như hoàn toàn.

IV. HÓA HỌC CỦA CACBON

1. NHÌN VỀ QUÁ KHỨ.

Hành tinh của chúng ta đã có vào khoảng 5 tỷ năm rồi. Có lẽ ban đầu nó là một quả cầu khí nóng đỏ. Sau này do sự ngưng tụ lại của các khí, kim loại, đá và sau đó nước đã xuất hiện. Đến lúc này chỉ còn lại vài loại khí bao quanh Trái Đất tạo ra bầu khí quyển ban đầu. Thế rồi vài tỷ năm trôi qua, hành tinh này vẫn chỉ là một hành tinh chết. Chỉ vào khoảng một tỷ năm về trước, từ chất vô sinh đã xuất hiện những hình thức đơn giản nhất của sự sống.

Thời xa xưa, trong khí quyển không có oxi nguyên chất mà lại nhiều khí cacbonic (dioxit cacbon). Thực vật, cũng giống hệt ngày nay được tạo nên từ khí này và từ độ ẩm trong đất, là các hợp chất hữu cơ phức tạp của cacbon. Lúc đó, oxi tự do sẽ thoát ra ngoài khí quyển. Như vậy dần dần hình thành bầu khí quyển chứa nhiều oxi và ít khí cacbonic như ngày nay.

Các hợp chất của cacbon được tích lũy trong cây cối của thời kỳ ban đầu phần lớn bị chuyển hóa dưới ảnh hưởng của vi khuẩn yếm khí. Than bùn và than đá được tạo thành từ phần còn lại của cây cối đã chết. Áp suất cao của các lớp khoáng trầm tích lắng đọng dần trên các di tích thực vật đã tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình này. Những chuyển động của vỏ trái đất liên quan đến sự tạo thành đồi núi cũng góp sức vào sự xuất hiện than, vì lúc đó áp suất và nhiệt độ tăng lên. Những dấu vết của tấm thảm thực vật phong phú và ở khắp mọi nơi của hành tinh chúng ta đã được thấy rất rõ ràng trong than đá của thời kỳ này — bắt đầu từ 400 triệu năm về trước và kéo dài khoảng 55

triệu năm. Tất nhiên cây cối ngày ấy cũng khác với cây cối ngày nay. Đoán nhận theo các dấu vết in lên than đá, lúc đó trong rừng đa số là các loại cây dương xỉ và thạch tùng khổng lồ. Nhìn vào các dấu vết in trong các mẫu than ngày nay có thể có một hình tượng rõ ràng về thế giới thực vật và động vật thời đó.

Dầu mỏ và khí thiên nhiên xuất hiện dưới đáy các hồ và biển lớn, nơi có rất nhiều rong rêu và động vật dưới nước. Khi chết đi, chúng bị chìm xuống đáy không có không khí: dưới ảnh hưởng của vi khuẩn, chúng bị chuyển thành bùn thối. Khi thối rữa, sunfua hidro rất độc thoát ra đã giết chết các sinh vật còn lại. Từ các chất hữu cơ, lúc đầu axit béo và sau đó dầu mỏ và khí thiên nhiên được tạo thành. Vào kỷ Pecmi của Đại cổ sinh có những điều kiện thuận lợi đặc biệt cho các quá trình này. Từ đó trở đi bắt đầu xuất hiện nhiều mỏ dầu lớn.

Từ 40 đến 60 triệu năm trên vĩ độ châu Âu, khí hậu cận nhiệt đới ấm áp chiếm ưu thế. Nhờ nhiệt độ và độ ẩm cao của thời kỳ này, gọi là *kỷ thứ ba* xuất hiện những cánh rừng đầm lầy rậm rạp. Trong số những cây lá kim, thường gặp nhất là cây, Sequoia, cây bách tuế đầm lầy và các loại thông khác nhau. Những cánh rừng hỗn tạp của kỷ thứ ba còn được trang điểm bằng loại cây lá rộng— cọ, nguyệt quế, long não, mộc lan, dẻ và sồi. Đồng thời, thế giới động vật phong phú cũng ra đời, trong đó động vật có vú chiếm một tỷ lệ cao. Những mảnh đất đầm lầy của những cánh rừng thuộc kỷ thứ ba cũng là môi trường thuận lợi đối với cuộc sống của côn trùng, chim chóc, cá sấu và rắn. Từ di tích của thực vật và động vật đã chết, than nâu được tạo thành, ngày nay nó được dùng trong nhiều ngành kinh tế quốc dân khác nhau. Đó là một trong những dạng nguyên liệu quan trọng nhất của công nghiệp hóa chất, đặc biệt ở Cộng hòa dân chủ Đức.

Xăng vì khí sinh hoạt, dung môi, chất dẻo và chất màu, các dược phẩm mới và nước hoa – tất cả các sản phẩm của hóa học hữu cơ ra đời từ nguyên liệu này. Sau nhiều triệu năm, thiên nhiên đã tích tụ lại trữ lượng phong phú cacbon và các hợp chất của nó. Và nếu như ngày nay chúng ta còn bị bắt buộc phải đốt một phần lớn nguyên liệu này để thu năng lượng, thì điều đó thực chất là một sự lãng phí rất vô lý. Chúng ta hy vọng rằng năng lượng nguyên tử nhanh chóng cho phép chúng ta chỉ sử dụng than và dầu mỏ làm nguyên liệu cho công nghiệp hóa chất.

Khí bùn ao

Ngay cả bây giờ thực vật vẫn bị thối rữa trong đầm lầy. Có thể thấy bùn thối trong ao tù nước đọng hoặc gần bờ những dòng suối chảy chậm. Ở đây các quá trình chuyển hóa hóa học xảy ra tương tự quá trình bắt đầu hình thành than và dầu mỏ. Chúng ta hãy kiểm tra điều đó bằng thực nghiệm.

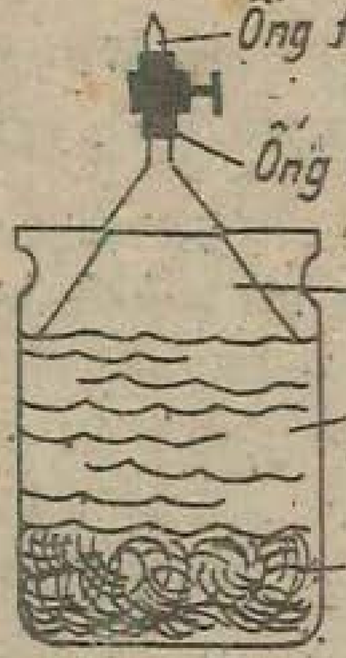
Thu hồi khí bùn ao

Lấy một ít bùn từ ao lên. Cũng có thể thay bùn này bằng đất ở đáy đầm. Cùng với bùn hoặc đất, ta lấy thêm cả nước. Đổ bùn này đầy một phần ba chiếc lọ thủy tinh đựng quả, rồi đổ lên trên một lớp nước bùn. Úp lên miệng lọ chiếc phễu, phía cuối có một đoạn ống cao su và tiếp đó một đoạn ống thủy tinh một đầu thót lại. Ở đoạn ống cao su có một chiếc kẹp để đóng hoặc mở khí thoát. Để yên một vài ngày ở chỗ đủ nóng, thí dụ gần bếp hoặc lò. Chỉ cần lưu ý rằng, sự thối rữa luôn luôn kèm theo mùi khó ngửi.

● Những bọt khí dần dần được tạo thành, chiếm đầy phễu. Sau đó, mở nhẹ chiếc kẹp và đốt khí thoát ra. Sở dĩ cháy

được là vì trong thành phần của khí bùn ao có chứa metan.

Metan là chất đầu tiên trong dãy các hợp chất của cacbon. Công thức của metan là CH_4. Trong phân tử của nó, bốn nguyên tử hidro liên kết với một nguyên tử cacbon.



Những công thức cấu tạo biểu diễn ở đây chưa cho ta hình dung đầy đủ về cấu trúc không gian của phân tử metan. Các nghiên cứu chứng tỏ rằng tất cả bốn nguyên tử hidro nằm ở bốn đỉnh của một tứ diện đều, nghĩa là chúng được bố trí như nhau đối với nguyên tử cacbon nằm ở tâm của tứ diện.

Metan không phải chỉ thu được khi lên men thối. Hỗn hợp khí được tạo thành khi chưng khô than đá chứa nhiều khí metan. Ngoài ra nó còn là thành phần chủ yếu của nhiều khí thiên nhiên cũng như là sản phẩm phụ của quá trình chế biến dầu mỏ. Hiện nay, metan là nguyên liệu quan trọng nhất để sản xuất hidro, oxit cacbon và những chất khác. Khi cháy không hoàn toàn metan sẽ thu được muội than (mồ hóng—than ở trạng thái rất mịn), được dùng làm chất độn trong sản xuất các sản phẩm cao su

Những khái niệm cơ bản của hóa hữu cơ

Tất nhiên không thể xếp cacbon vào số những nguyên tố hóa học phổ biến nhất. Trong vỏ trái đất chỉ có tất cả 0,12% cacbon. Nhưng nó lại khác tất cả các nguyên tố khác ở tính vô cùng đa dạng các hợp chất hóa học. Riêng số các hợp chất cac-

được là vì trong thành phần của khí bùn ao có chứa metan.

Metan là chất đầu tiên trong dãy các hợp chất của cacbon. Công thức của metan là CH_4. Trong phân tử của nó, bốn nguyên tử hidro liên kết với một nguyên tử cacbon.

Những công thức cấu tạo biểu diễn ở đây chưa cho ta hình dung đầy đủ về cấu trúc không gian của phân tử metan. Các nghiên cứu chứng tỏ rằng tất cả bốn nguyên tử hidro nằm ở bốn đỉnh của một tứ diện đều, nghĩa là chúng được bố trí như nhau đối với nguyên tử cacbon nằm ở tâm của tứ diện.

Metan không phải chỉ thu được khi lên men thối. Hỗn hợp khí được tạo thành khi chưng khô than đá chứa nhiều khí metan. Ngoài ra nó còn là thành phần chủ yếu của nhiều khí thiên nhiên cũng như là sản phẩm phụ của quá trình chế biến dầu mỏ. Hiện nay, metan là nguyên liệu quan trọng nhất để sản xuất hidro, oxit cacbon và những chất khác. Khi cháy không hoàn toàn metan sẽ thu được muội than (mồ hóng—than ở trạng thái rất mịn), được dùng làm chất độn trong sản xuất các sản phẩm cao su

Những khái niệm cơ bản của hóa hữu cơ

Tất nhiên không thể xếp cacbon vào số những nguyên tố hóa học phổ biến nhất. Trong vỏ trái đất chỉ có tất cả 0,12% cacbon. Nhưng nó lại khác tất cả các nguyên tố khác ở tính vô cùng đa dạng các hợp chất hóa học. Riêng số các hợp chất cac-

bon mà người ta đã biết đến cũng nhiều hơn hai lần tổng số tất cả các chất của tất cả các nguyên tố khác cộng lại.

Tính độc đáo của cacbon được giải thích bằng khả năng tạo thành các liên kết hóa học của nguyên tử cacbon. Thông thường, cacbon hóa trị 4. Những nguyên tử của nó có thể kết hợp với nhau tạo thành các mạch dài hoặc ngắn, cũng như tạo thành vòng. Những đơn vị hóa trị tự do còn lại dễ dàng được bão hòa bằng hidro. Kết quả sẽ thu được các *hidrocacbon*. Hidrocacbon đơn giản nhất là metan mà chúng ta vừa nói đến. Hidrocacbon tiếp theo phức tạp hơn là etan. Phân tử của nó chứa hai nguyên tử cacbon và sáu nguyên tử hidro. Việc cộng hợp một nguyên tử cacbon thứ ba và *bão hòa các hóa trị tự* do bằng hidro dẫn đến tạo thành propan có công thức C_3H_8.

Hidrocacbon tiếp theo với 4 nguyên tử cacbon gọi là butan và có thành phần C_4H_{10}. Cũng có thể tạo ra những mạch hidrocacbon dài hơn. Hiện nay, người ta đã *biết đến những thành viên* của dãy với trên 100 nguyên tử cacbon. Những hidrocacbon từ metan đến butan ở điều kiện thường là các chất khí. Bắt đầu từ pentan — có 5 nguyên tử cacbon — là *các chất lỏng. Hợp chất* chứa trên 17 nguyên tử cacbon ở nhiệt độ thường là những chất rắn.

Những hidrocacbon *metan, etan, propan, butan, v.v.* tạo thành một dãy hợp chất rất giống nhau về cấu tạo và tính chất hóa học. Trong bảng « dãy alkan » đã chỉ ra tên gọi và công thức những thành viên quan trọng nhất của dãy này. Rõ ràng là chất đứng sau chỉ khác chất đứng trước về thành phần là sự có mặt của một nhóm phụ CH_2. Cho nên công thức chung của hidrocacbon với n nguyên tử cacbon là C_nH_{2n+2}. Như vậy số nguyên tử hidro trong phân tử lớn hơn số nguyên tử cacbon hai lần cộng với 2

nguyên tử nữa. Hai nguyên tử hidro phụ đó nằm ở cuối mạch cacbon. Một dãy các hợp chất như vậy gọi là *dãy đồng đẳng*. Tên gọi của từng thành viên riêng biệt của dãy hidrocacbon trên tận cùng bằng tiếp vĩ « an », và tất cả được gọi chung là *alkan*.

Dãy alkan

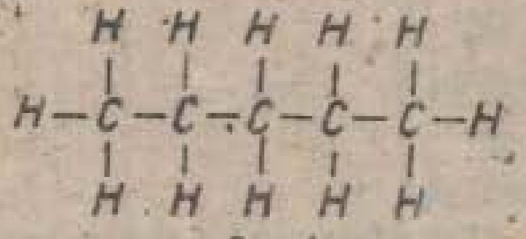
Số nguyên tử cacbon	Công thức	Tên gọi	Số nguyên tử cacbon	Công thức	Tên gọi
1	CH_4	metan	7	C_7H_{16}	Heptan
2	C_2H_6	etan	8	C_8H_{18}	Octan
3	C_3H_8	propan	9	C_9H_{20}	Nonan
4	C_4H_{10}	butan	10	$C_{10}H_{20}$	Decan
5	C_5H_{12}	pentan	11	$C_nH_{(2n+2)}$	Alkan
6	C_6H_{14}	hecxan			

Những alkan lỏng và rắn chủ yếu chứa trong dầu mỏ cũng như trong các nhựa thu được từ than nâu. Những alkan chứa từ 6 — 10 nguyên tử cacbon, chẳng hạn như octan có trong thành phần của xăng. Những alkan lỏng tiếp theo trong dãy là thành phần chủ yếu của nhiên liệu diesel và dầu nhờn. Hỗn hợp của những hidrocacbon rắn trong nhóm này có tên là parafin.

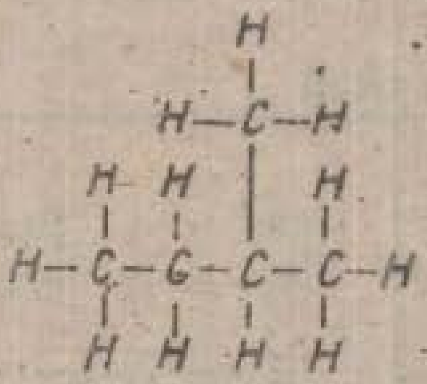
Những alkan đã biết không những có mạch cacbon thẳng mà còn có mạch phân nhánh. Thí dụ đối với hidrocacbon C_4H_{10} có thể có hai loại cấu tạo :

Butan Isobutan

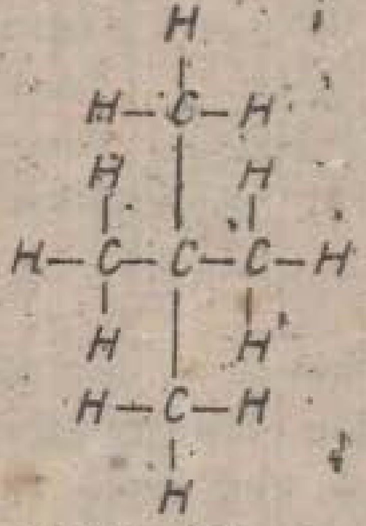
Hidrocacbon sau nó là C_5H_{12} có thể có ba cấu tạo :



Pentan



2-Metilbutan



2,2-Đimetilpropan (neopentan)

Ở những thành viên bậc cao trong dãy, số các dạng như vậy tăng lên nhanh chóng. Tính toán cho thấy rằng đối với $C_{10}H_{22}$ có thể có 75, $C_{13}H_{28}$ có 802, $C_{20}H_{42}$ có 366319 cấu tạo khác nhau ! Những hợp chất như vậy chỉ khác nhau về cấu tạo, nhưng không khác nhau về thành phần gọi là *những đồng phân*. Trong thiên nhiên cũng như trong kỹ thuật, ta thường gặp những hidrocacbon mạch cacbon thẳng.

Eten-hidrocacbon không no

Trong alkan, tất cả các hóa trị tự do của các nguyên tử cacbon đều được bão hòa bởi các nguyên tử hidro. Cho nên

người ta gọi chúng là những *hidrocacbon no*. Khác với chúng những *hidrocacbon không no* chứa ít hidro hơn. Những hóa trị tự do của các nguyên tử cacbon bên cạnh nhau tác dụng tương hỗ với nhau và tạo thành những liên kết đôi và liên kết ba. Trong công thức cấu tạo, những liên kết ấy được biểu diễn bằng hai hoặc ba nét gạch giữa các nguyên tử cacbon tương ứng. Rõ ràng là, những hidrocacbon không no, nếu sắp xếp theo chiều tăng dần của số nguyên tử cacbon, thì cũng tạo thành những dãy đồng đẳng. Những hidrocacbon không no đơn giản nhất, đồng thời cũng quan trọng nhất trong kỹ thuật trong phân tử có liên kết đôi hoặc liên kết ba. Trong trường hợp đầu, chúng được gọi là *alken* và trong trường hợp sau là *alkin*.

Những đại biểu đầu tiên của dãy này là eten (etilen) và etin (axetilen). Eten và etin là những sản phẩm trung gian quan trọng nhất trong công nghệ tổng hợp hữu cơ. Cả hai chất khí này hiện được sản xuất trên toàn thế giới với lượng lớn bằng cách chế biến có xúc tác những hidrocabon của dầu mỏ. Ngoài ra phương pháp sản xuất etin từ cacbon canxi và nước có ý nghĩa to lớn, nhất là trong điều kiện của Cộng hòa dân chủ Đức.

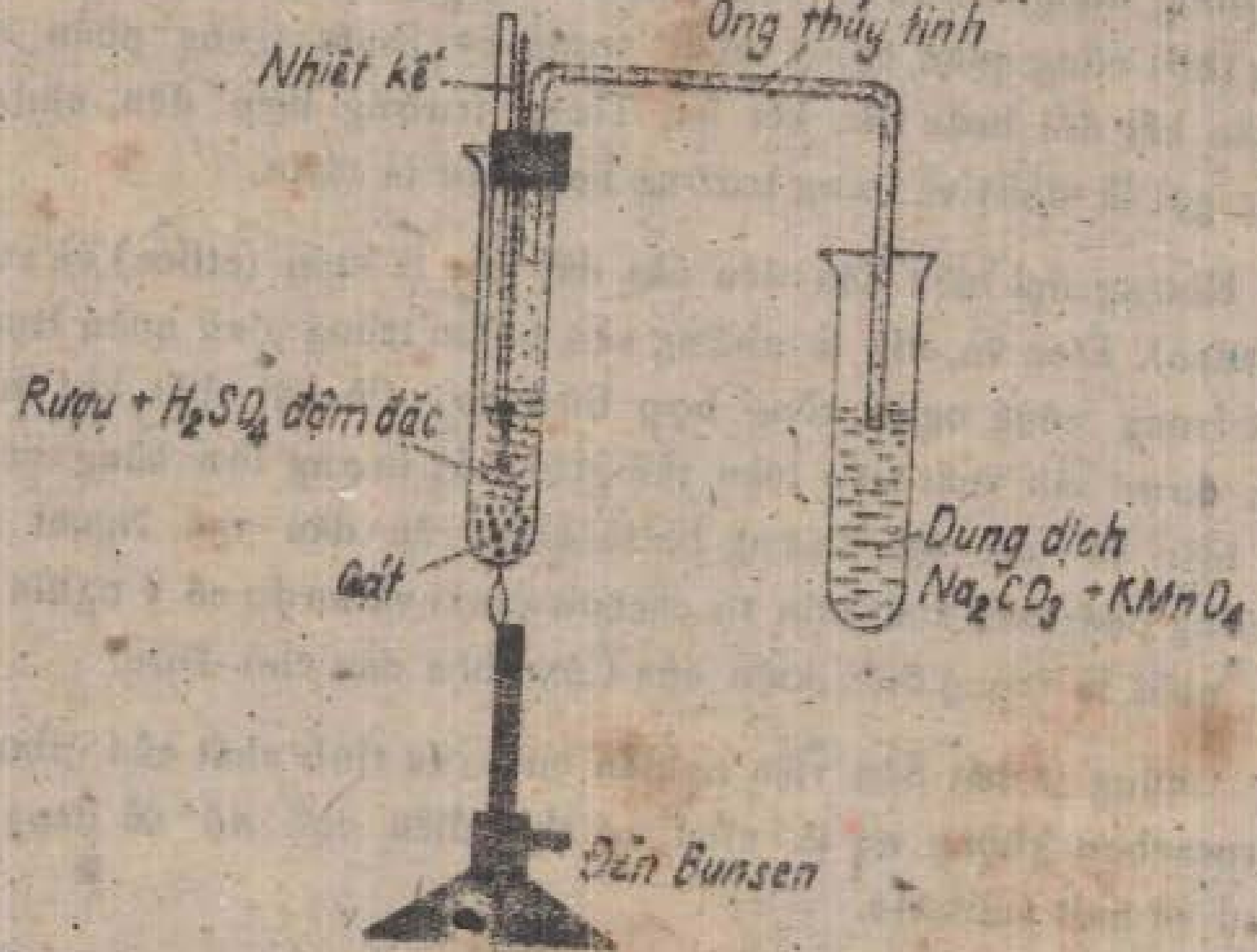
Chúng ta bắt đầu việc nghiên cứu các tính chất của những hidrocacbon không no là eten, có thể điều chế nó dễ dàng từ rượu và axit sunfuric.

Điều chế và tính chất của eten

Chúng ta hãy lắp một dụng cụ đơn giản. Cần phải có hai ống nghiệm. Đậy một ống bằng nút có hai lỗ: một lỗ lắp ống thủy tinh uốn cong và một lỗ cắm nhiệt kế có thang chia độ tới 250°C. Tất cả những đoạn nối phải khá chặt để khí tạo thành chỉ có thể đi ra qua ống thủy tinh.

Đổ vào ống nghiệm 2ml rượu và thêm cẩn thận từng lượng nhỏ một 5ml axit sunfuric đậm đặc (phải đeo kính bảo hiểm !). Khi đó, hỗn hợp sẽ bị nóng lên rất mạnh và ngay lập tức ta cảm thấy một mùi dễ chịu. Đó là eten bốc ra với lượng còn nhỏ. Có thể thêm vào ống nghiệm 1—2g cát mịn, sạch để tăng tốc độ phản ứng. Nhưng cũng có thể không cần làm điều này.

Đổ vào ống nghiệm thứ hai 5—10ml dung dịch soda (natri-cacbonat) 10% và thêm một vài giọt dung dịch kali pecmanganat. Dung dịch phải có màu tím rõ rệt, nhưng không đậm quá. Người ta gọi nó là thuốc thử Bayer [1].



(1) Ở Liên Xô, trong các tài liệu hóa học, phương pháp xác định cấu tạo của các hợp chất không no nhờ oxi hóa chúng bằng kali pecmanganat gọi là phản ứng Vagner. Phản ứng này do Vagner tìm ra năm 1887 và đăng trong «Tạp chí của Hội Vật lý—hóa học Nga» năm 1888, tập 20, trang 72 (Chú thích của bản dịch tiếng Nga).

Bây giờ chúng ta lắp dụng cụ và đun nóng ống nghiệm thứ nhất bằng đèn Bunsen cho tới khi nhiệt kế nhúng trong hỗn hợp rượu và axit sunfuric chỉ 150—170°C.

Eten dạng khí sẽ theo ống thủy tinh thoát ra (lúc này chúng ta dễ dàng nhận thấy mùi dễ chịu). Cho khí đi qua thuốc thử Bayer. Dung dịch bị mất màu nhanh chóng, đồng thời kết tủa màu nâu của oxit mangan (IV) được tách ra.

Nếu có một chút nước brôm, có thể pha loãng nó bằng nước với tỷ lệ 1 : 1 và cho eten đi qua chất lỏng màu vàng nâu vừa chuẩn bị đó (Cẩn thận! Hơi brôm tác dụng lên mắt và đường hô hấp) (1)! Màu của nước brôm cũng biến mất! Sau đó có thể đốt eten đang tiếp tục thoát ra qua ống thủy tinh uốn cong. Nó cháy sáng với ngọn lửa dễ dàng tạo mồ hóng.

Hidrocacbon không no, ngược lại với hidrocacbon no, dễ tham gia các phản ứng hóa học. Chẳng hạn, trong thí nghiệm của chúng ta, eten bị oxi của kali pecmanganat oxit hóa, còn kali pecmanganat lại bị khử. Các hidrocacbon không no khác cũng thường tác dụng với thuốc thử Bayer giống như vậy. Các chất này có khả năng phản ứng là do các liên kết đôi và liên kết ba của chúng bị đứt gãy, tạo thành các liên kết đơn. Lúc đó, nhờ hóa trị tự do, chúng sẽ kết hợp với các nguyên tử và các nhóm nguyên tử, thí dụ như brôm hoặc oxi (2).

---

(1) Về những nguy hiểm khi làm việc với brom, xem trang 254 (bản tiếng Nga). Chỗ nào bị dính brôm, lấy xăng lau cẩn thận đến khi mất mùi brôm, sau đó lấy glixerin xoa lên da. Khi bị bỏng brôm, phải rửa ngay bằng benzen hoặc dung dịch natri tiosunfat (còn gọi là hiposunfit) 10%. Chất này có bán ở các hiệu ảnh.

(2) Phương trình phản ứng :

$$CH_2 = CH_2 + 1/2\ O_2 + H_2O \rightarrow HO - CH_2 - CH_2 - OH$$
$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \rightarrow Br - CH_2 - CH_2 - Br.$$

Eten và etin có ứng dụng trong công nghiệp là vì, khác với alkan, chúng có khả năng phản ứng cao. Chính nhờ vào khả năng đó mà trên cơ sở eten và etin có thể tạo ra nhiều hợp chất hữu cơ khác nhau.

Phát hiện các nguyên tố trong những chất hữu cơ

Đa số các hợp chất hữu cơ chủ yếu gồm cacbon và hidro. Những hidrocacbon quen thuộc với chúng ta chỉ chứa hai nguyên tố này. Trong những hợp chất hữu cơ mà sau này chúng ta sẽ làm quen còn chứa một hay nhiều nguyên tố khác, thông thường nhất là oxi, halogen (clo, brom, iot), nitơ và lưu huỳnh.

Những thí nghiệm đơn giản dưới đây trong nhiều trường hợp rất thuận tiện để xác định định tính nitơ, các halogen và lưu huỳnh.

Phát hiện nitơ

Để biết rõ trong một chất có nitơ hay không, ta đun mẫu thử trong một ống nghiệm với hỗn hợp natri hidroxit (xút ăn da) có lượng dư vôi sống. Theo dõi để phần trên của ống nghiệm không còn những hạt vôi. Đậy ống nghiệm lại bằng một miếng bông, và đặt một miếng giấy quỳ đã thấm nước lên trên miếng bông. Đun nóng ống nghiệm trên đèn Bunsen (ngọn lửa nhỏ) — lúc đầu yếu, sau mạnh dần lên. Giấy chỉ thị bị biến thành màu xanh chứng tỏ sự có mặt nitơ. Quá trình xác định dựa trên hiện tượng là nitơ liên kết, chứa trong chất hữu cơ, nhiều trường hợp bị chuyển hóa thành amoniac khi đun nóng với kiềm (hoặc theo một phương pháp khác là với axit sunfuric đậm đặc).

Phát hiện halogen

Nhiều khi có thể phát hiện ra halogen trong các hợp chất hữu cơ nhờ mẫu thử Belstein. Ta lấy một dây đồng không nhỏ

quá và không có lớp cách điện, đánh sạch, uốn một đầu thành nút. Buộc chặt vào nút đó một mảnh sứ xốp (« đá bọt »). Đốt đầu dây này trong vùng không phát sáng của ngọn lửa, tới khi ngọn lửa không còn màu xanh lá cây nữa. Sau đó nhúng nút vào chất lỏng cần nghiên cứu hoặc đặt lên đó mẫu thử của một chất rắn. Nếu bây giờ ta lại đưa dây đồng vào phần không phát sáng của ngọn lửa thì nếu có halogen, sẽ phát hiện được theo màu xanh lá cây (iod) hoặc xanh lam—lá cây (clo, brom) của ngọn lửa. Thực vậy, phản ứng thử rất nhạy. Cho nên halogen thường được phát hiện ra cả trong trường hợp chất cần nghiên cứu bị lẫn một lượng nhỏ tạp chất chứa halogen. Một số hợp chất (axit formic và axit benzoic, các chất vô cơ khác nhau) cũng ảnh hưởng tới việc xác định, vì bản thân chúng nhuộm màu ngọn lửa thành xanh lá cây.

Phát hiện lưu huỳnh

Để phát hiện lưu huỳnh, người ta thường nung đỏ mẫu thử với natri kim loại. Khi đó, lưu huỳnh sẽ chuyển thành sunfua, và được phát hiện nhờ natri nitropruxit. Chúng ta hãy lựa chọn một phương pháp khác để tránh phải dùng natri khó kiếm và nguy hiểm.

Dùng đầu thìa lấy mẫu thử của chất cần nghiên cứu, cho vào chén sứ nhỏ. Thêm một ít axit nitric đậm đặc hay tốt hơn, axit nitric bốc khói và đun mạnh. Cần thực hiện điều này trong tủ hút hoặc ở ngoài trời. Khi đó, axit bị bay hơi. Thêm lần nữa axit nitric vào phần còn lại và cô tiếp. Hòa tan phần còn lại trong nước và lọc dung dịch nếu cần. Nếu trong mẫu thử của chất cần nghiên cứu có lưu huỳnh, thì khi trộn dung dịch thu được với dung dịch bari clorua, kết tủa bari sunfat không hòa tan sẽ lắng xuống.

Nhờ những phản ứng này có thể thử sự có mặt của nitơ, lưu huỳnh hoặc clo trong các chất hữu cơ rất khác nhau. Chẳng hạn các bạn hãy thử nghiên cứu chất lỏng để tẩy vết bẩn trên quần áo, chất chống mối và các sâu hại, thuốc còn lại trong tủ

thuốc gia đình, một miếng cá, một mẫu len, các chất dẻo khác nhau, v.v.

Oxi trong các hợp chất hữu cơ thường được xác định bằng phương pháp gián tiếp. Muốn tìm oxi, người ta xác định hàm lượng phần trăm của các nguyên tố khác, rồi lấy 100% để trừ đi. Người đặt nền móng cho việc phân tích định lượng các hợp chất của cacbon — *phân tích nguyên tố* — là Libich (1803 — 1873). Từ đó, phân tích nguyên tố được hoàn thiện dần và ngày nay đã đạt được trình độ cao. Hiện nay người ta có thể xác định chính xác hàm lượng phần trăm của các nguyên tố khác nhau khi chỉ có 1 mg chất. Nhờ vậy, người ta có thể hiểu được thành phần của các chất rất hiếm trong thiên nhiên như hocmon, chất kích thích sự phát triển và các chất màu trên cánh bướm.

Biết thành phần của chất cần nghiên cứu và xác định được khối lượng phân tử của nó, có thể xác định được công thức nguyên. Nhưng mục đích của nhà hóa học hữu cơ là hiểu biết một cách chính xác công thức cấu tạo, nghĩa là xác định *cấu trúc* của các chất. Để làm được việc này, bắt buộc phải nghiên cứu tính chất hóa học của chất, nghĩa là tác động của nó đối với các thuốc thử khác nhau. Cần phải nghiên cứu các sản phẩm chuyển hóa của nó: phản ứng phá hủy và phân hủy nhiệt, v.v. Thông thường, để xác định một cách đáng tin cậy cấu trúc của một hợp chất phức tạp, cần phải lao động kiên trì trong nhiều năm (1). Cho tới nay, vấn đề này vẫn chưa được giải quyết đối với nhiều hợp chất cacbon quen thuộc.

---

(1) Làm ví dụ cho điều này, có thể kể đến một công trình kéo dài gần 20 năm (1865 đến 1885) của nhà hóa học Đức xuất sắc là Bayer cùng với những cộng tác viên của mình, kết quả là đã giải thích được cấu trúc của chất màu thiên nhiên là indigo. Trong những năm vừa qua, cùng với những phương pháp hóa học cổ điển, các phương pháp vật lý mới ít khó khăn hơn để xác định cấu trúc của các hợp chất hữu cơ ngày càng có ý nghĩa to lớn. Để nắm được ưu và nhược điểm của những phương pháp này nên đọc bài báo của V.R.Polisuka «Cuộc đua tài với Adolf Bayer» đăng trên tạp chí «Hóa học và đời sống», số 9-1972 (Chú thích của bản dịch tiếng Nga).

Hiện nay, người ta đã khám phá được cấu tạo rất phức tạp của protein và axit nucleic. Axit nucleic đóng vai trò rất quan trọng trong việc chuyển những tín hiệu di truyền và tái tạo protein. Thí dụ người ta đã giải thích được cấu tạo chính xác, và thậm chí mới đây đã tổng hợp được hoàn toàn một protein phức tạp là insulin mà như ta đã biết, nếu thiếu nó sẽ mắc bệnh đái đường. Việc giải thích cách sắp xếp chính xác các bazo hữu cơ trong những phân tử của axit dezoxiribonucleic (ADN) cho ta chìa khóa để hiểu biết cơ chế của sự chuyển những thông tin di truyền. Như vậy ranh giới giữa hóa học hữu cơ và sinh học các tế bào đã được xóa nhòa. Môn sinh học phân tử xuất hiện ở chỗ tiếp xúc của các ngành khoa học, không nghi ngờ gì nữa, sẽ cho phép ta thay đổi một cách tự giác các tín hiệu di truyền của những đối tượng sinh học.

2. THAN — CỐC — NHỰA — KHÍ

Than ở trạng thái như vốn có của nó trong thiên nhiên không thuận tiện để sử dụng trực tiếp trong công nghiệp hóa chất. Cần phải nâng cao sơ bộ phẩm chất cho nó bằng cách chuyển hóa nó thành cacbon tinh khiết hơn và hidrocacbon.

Một trong những ngành tiêu thụ than lớn nhất là luyện kim. Trong lò cao, than dùng đồng thời làm nhiên liệu và chất khử cho quặng oxit. Nhưng khi dùng than đá hoặc than nâu vừa khai thác thì lò có thể bị nhựa làm bẩn. Do đó trước đây để luyện gang, người ta chỉ dùng than... Mãi đến đầu thế kỷ XIX, người ta mới biết cách *cốc hóa* than đá và sử dụng than cốc thu được trong quá trình lò cao. Ở Cộng hòa dân chủ Đức, lần đầu tiên người ta sử dụng thành công than cốc từ than nâu để luyện quặng sắt.

Để sản xuất ra hidrocacbon và những hợp chất hữu cơ khác, công nghiệp hóa chất cần phải dùng cốc, nhựa (sản phẩm phụ của quá trình cốc hóa) và các chất khí, thu được khi cốc hóa than. Ngoài ra, khí lò cốc còn là một chất đốt quý. Kinh nghiệm sử dụng khí hàng ngày trong sinh hoạt đã chứng minh điều đó.

Cộng hòa dân chủ Đức có trữ lượng than nâu rất phong phú trong khi đó phần lớn than đá phải mua ở nước ngoài. Vì vậy công nghiệp *hóa cốc* của Cộng hòa dân chủ Đức chủ yếu dựa vào việc chế biến than nâu.

Than nâu khô chứa 45—50% nước. Dùng nó làm nhiên liệu không tiện, vì khi đốt, một phần lớn năng lượng nhiệt tiêu hao vô ích để làm bay hơi nước. Phơi khô trong không khí, hàm lượng nước trong than giảm xuống đến 15—25%, than nâu đóng bánh còn chứa ít nước hơn nữa, từ 10 đến 18%. Chỉ than dưới dạng bánh mới đem chế biến.

Nhờ quá trình *chưng khô*, nghĩa là đun nóng không cho không khí lọt vào, có thu hồi các chất bay hơi thoát ra, than bánh biến thành cốc, nhựa và khí. Người ta thường dùng hai phương pháp chế biến than nâu. Phương pháp thứ nhất, cổ hơn: than nâu chỉ được đốt nóng đến 500—600°C gọi là *bán hóa cốc*. Trong những điều kiện như vậy, các hidrocacbon quý bị bay hơi. Phần còn lại — than bán cốc — không đủ độ bền và không tiện dùng cho luyện kim. Người ta chế biến nó với mục đích thu hidrocacbon. Khác với bán cốc hóa, phương pháp *cốc hóa nhiệt độ cao* — do các nhà hóa học Bilkerot và Rammler tìm ra — cho phép sản xuất được than cốc có thể dùng để nấu chảy gang trong các lò hình bàn cờ đặc biệt.

Ngoài việc dùng trong luyện kim, cốc nhiệt độ cao từ than nâu được dùng ngày càng rộng rãi làm nguyên liệu và nhiên liệu quý trong các ngành công nghiệp khác.

Quá trình cốc hóa than đá và cốc hóa than nâu ở nhiệt độ cao đòi hỏi nhiệt độ 1000°C trở lên. Cho nên chúng ta không thể tự làm được thí nghiệm này. Nhưng ta có thể thực hiện quá trình bán cốc hóa than nâu. Có thể tiến hành có chưng khô gỗ, mặc dù có bị hạn chế nhưng nó vẫn còn được sử dụng trong công nghiệp ở Cộng hòa dân chủ Đức. Chúng ta sẽ bắt đầu từ thí nghiệm này vì nó đơn giản hơn. Ngoài ra, việc chưng khô gỗ cho phép chúng ta phân tích được rõ ràng hơn bản chất của các quá trình khác giống với nó.

Lắp thiết bị bán cốc hóa

Có thể tiến hành chưng khô gỗ hoặc bán cốc hóa than nâu với lượng chất rất nhỏ, thậm chí trong ống nghiệm. Nhờ vậy có thể làm quen với cơ sở của quá trình dù với thiết bị đơn giản nhất. Trong trường hợp này ta cần có thiết bị chưng.

Nhưng để có đủ dịch chưng-cất để làm các thí nghiệm sau, bình chưng phải không dưới một lít. Trước hết phải kiếm một bình thích hợp để làm việc. Tốt nhất ta nên dùng một bình cổ cong bằng kim loại, thường có trong các phòng thí nghiệm. Nhưng cũng có thể dùng bất cứ một bình thép kín nào, có điều là phải có lỗ để có thể đậy được bằng chiếc nút không lớn lắm. Chẳng hạn, bình hàn bằng sắt lá, bình nén khí nhỏ, đoạn ống không dài quá có đáy hàn hoặc một bình bằng sắt tây. Cũng có thể lấy một ấm pha cà phê cũ. Nắp bình cần khoan một lỗ để đậy được nút. Ngoài ra, có thể nhờ thợ hàn hàn liền nắp với thân.

Nếu cố gắng có thể sẽ tìm thấy trong đống sắt vụn một dụng cụ nào đó thích hợp cũng nên. Có lẽ tại các xí nghiệp mà các bạn đến thực tập cũng có thể giúp đỡ ít nhiều.

Trước khi làm thí nghiệm đầu tiên, phải rửa dụng cụ cẩn thận bằng nước nóng, lấy cát và bàn chải đánh thật sạch vì nếu còn lại xăng hoặc các chất lỏng dễ cháy khác, trong khi thí nghiệm có thể bất ngờ gây cháy. Để tránh nguy hiểm, đầu tiên ta kiểm tra xem dụng cụ có thể chịu được đốt nóng không. Đốt dụng cụ đến nóng đỏ (phải có ánh đỏ sẫm) bằng bếp điện hay đèn hàn. Sau đó nếu bình không xuất hiện vết nứt, độ kín của mối hàn không bị hỏng, thì mới dùng làm bình chưng.

Sau đó đậy lỗ bình bằng một chiếc nút thích hợp. Lắp qua nút một ống thủy tinh để dẫn ra ngoài các sản phẩm bay hơi của sự chưng cất. Nút phải bền ở nhiệt độ cao. Nếu bình nén khí thì tốt nhất là đậy bằng nút cao su, phần dưới nó được bảo vệ bằng một miếng đệm kim loại hoặc cactông amian để khỏi bị đun nóng. Tất nhiên phải khoan qua đệm một lỗ để lắp ống thủy tinh, có đường kính bằng đường kính lỗ ở nút. Ngoài ra để bảo vệ phần xung quanh nút tiếp xúc với kim loại nóng đỏ, cần phải bọc xung quanh nút bằng nhôm lá hoặc vật liệu mềm chịu được đun nóng đến 500°C.

Nếu lỗ của bình chưng lớn hơn lỗ của bình nén khí thì khi sử dụng đoạn ống hàn một đầu, có thể đậy cẩn thận bằng một nút gỗ gọt cẩn thận có hình chóp nón. Có thể tự làm chiếc nút này không khó khăn gì. Phần dưới của nút cũng cần bảo vệ bằng một đệm amian và phần xung quanh quấn dây amian. Thực ra, có thể dùng một vài lần cùng một chiếc nút gỗ. Trước mỗi khi làm thí nghiệm phải dũa lại lỗ. Lắp ống thủy tinh vào nút gỗ cũng cần đệm đoạn ống cao su.

Có lẽ một số bạn đọc có thể đề nghị những cải tiến riêng của mình. Nhưng trong bất cứ trường hợp nào thì lúc đầu cũng phải kiểm tra lại toàn bộ dụng cụ để loại trừ khả năng các chất khí và hơi cháy có thể rò rỉ qua những chỗ nối không đáng tin tưởng. Muốn vậy, phải làm «thí nghiệm trắng», nghĩa là thí nghiệm với bình chưng rỗng, không chứa than hoặc gỗ.

Bình chưng ít nhất cũng phải bằng thủy tinh chịu nhiệt, nhưng cũng chỉ đốt nóng được đến 500°C. Ngoài ra, sau mỗi thí nghiệm bình bị bẩn đến nỗi khó lòng rửa sạch.

Bây giờ chúng ta cần một nguồn nhiệt mạnh, có thể đun nóng bình lên nhiệt độ cần thiết. Quá trình chỉ được thực hiện hoàn toàn ở nhiệt độ khoảng 500°C, nghĩa là khi đốt nóng sắt đến nóng đỏ. Cũng có thể đun nóng đến 350 — 400°C, nhưng khi đó quá trình chỉ xảy ra một phần. Nhiệt do đèn Bunsen cung cấp không đủ, vì nó bị tiêu hao trên toàn bộ diện tích bình chưng tương đối lớn. Có thể đưa bình thép dung tích 1 lít đến nhiệt độ cần thiết, mặc dù phần dưới của nó phải đốt lâu trên bếp khí với ngọn lửa mạnh nhất có thể đạt được. Cũng có thể đốt nóng bằng đèn hàn, đầu tiên mở hết cỡ ống dẫn khí và không cho không khí vào, sau đó, mở không khí để điều chỉnh ngọn lửa. Cuối cùng, có thể dùng bếp lò đốt bằng than. Trong trường hợp này cũng

cần đốt mạnh bình trực tiếp bằng ngọn lửa. Nếu bình để bán cốc hóa là bình cầu thủy tinh thì nên đặt nó vào một chiếc xoong lớn dưới đáy phủ một lớp cát dày khoảng 1 cm. Lúc đó bình sẽ không bị vỡ.

Sinh hàn tốt nhất là sinh hàn thường, ống thủy tinh không quá mỏng, cuốn thành hình xoắn ốc bằng ống chì mỏng. Trong suốt thời gian thí nghiệm phải liên tục cho nước qua ống xoắn chì này.

Không nên dùng sinh hàn Libic (thẳng) hoặc sinh hàn bầu trong dụng cụ để bán cốc hóa. Chúng sẽ bị bẩn đến mức sau này khó lòng rửa sạch. Cũng do nguyên nhân này, nên chọn bình nón miệng rộng không quá đắt tiền (bình Erlenmayer) hoặc chai sữa 250 ml làm bình hứng. Đậy bình hứng bằng nút cao su có hai lỗ. Ống thủy tinh lạnh từ bình chưng ra, đi qua một lỗ. Còn ở lỗ kia ta lắp một ống thủy tinh nhỏ, uốn theo góc vuông để dẫn khí và hơi cháy.

Đặt bình hứng vào một chậu cho nước lạnh chảy qua trong suốt thời gian thí nghiệm. Bây giờ, khi mọi sự chuẩn bị đã xong — tất nhiên là mất khá nhiều công phu — ta bắt đầu làm thí nghiệm đầu tiên.

Chưng khô gỗ

Nhựa gỗ tốt nhất thu được từ gỗ dẻ gai thật khô. Các sản phẩm ít nhiều giống như vậy được tạo thành từ các loại cây lá rộng trong khi gỗ cây lá kim — do hàm lượng nhựa thiên nhiên chứa trong đó cao — khi chưng khô, nhựa có thành phần hơi khác.

Chúng ta có thể lặp lại tốt nhất quá trình chưng khô gỗ dẻ gai trong công nghiệp, nếu chúng ta lấy những mẩu gỗ từ

đồ gỗ cũ đã sấy khô cẩn thận. Chẳng hạn ta có thể lấy gỗ vụn từ chiếc tủ cổ lỗ mà ông bố vừa đập bỏ. Nghiền nhỏ mẩu gỗ — chẻ nhỏ và cưa thành từng mẩu, cạnh dài 1 cm hoặc phiến mỏng có kích thước 1,5 — 2cm, và cho vào bình chưng.

Bây giờ, chúng ta lắp dụng cụ, kể cả đốt nóng và làm lạnh. Chỉ sau một thời gian tương đối ngắn, hơi bốc ra, ta đã cảm thấy có một mùi đặc biệt của gỗ cháy từ ống dẫn khí. Mà mùi đó thì xin lỗi, không thể gọi là mùi thơm. Chẳng bao lâu, trong bình hứng xuất hiện những giọt nước ngưng đầu tiên. Từ ống dẫn, chỉ thấy khí bay ra (về cơ bản, đó là dioxit cacbon và mêtan). Nếu đưa vào miệng ống một que diêm đang cháy thì nó có thể cháy bùng. Khí cốc tiếp theo sẽ tự cháy với ngọn lửa sáng. Do chúng có mùi mạnh và chứa dioxit cacbon nên cần phải thông khí tốt cả gian phòng.

Quá trình chưng chiếm không đầy một giờ. Cuối thí nghiệm cần phải đốt nóng rất mạnh để gỗ bị than hóa hoàn toàn. Trong khi đó, nhựa gỗ bị cất ra sẽ tạo thành trong bình hứng một bầu khói trắng. Dịch chưng cất bị phân lớp thành một chất lỏng trong nước màu hơi nâu và nhựa. Khi quá trình chưng ngừng lại thì chúng ta cũng kết thúc thí nghiệm. Chỉ được mở bình chưng sau khi đã nguội vì than gỗ bị đốt nóng mạnh khi tiếp xúc với không khí có thể tự bốc cháy dễ dàng.

Từ 100g gỗ, ta thu được khoảng 35g than gỗ và 45 ml dịch chưng cất: còn phần còn lại của gỗ chuyển thành khí.

Nghiền than gỗ thành bột và đổ vào lọ thủy tinh. Chúng ta có thể dùng nó để tẩy màu dung dịch. Chính người ta sử dụng nó như vậy trong công nghiệp, trước hết là trong sản xuất đường.

Chúng ta hãy tách nhựa gỗ từ dịch chưng cất này. Sau khi để lắng, tách cẩn thận và lọc lớp nước. Thử bằng giấy quỳ, nó có phản ứng axit mạnh. Sở dĩ như vậy vì trong đó có 10—12% axit axetic. Chính vì vậy, chất thu được gọi là dấm gỗ. Ngoài ra, trong đó còn chứa metanol — từ 2 đến 4%, một lượng nhỏ axeton và các chất khác. Thành phần của nhựa gỗ rất phức tạp. Nhựa gỗ có những ứng dụng khác nhau, chẳng hạn để sơn thuyền và tẩm vào gỗ (tà vẹt đường sắt, gỗ tấm để lát cầu, v.v...) với mục đích làm gỗ khỏi bị mục. Bằng cách chưng cất có thể tách nhựa gỗ thành dầu creozot lỏng và nhựa cặn dùng trong kinh tế quốc dân. Thí dụ xúc xích khi xử lý với hơi creozot sẽ được «xông khói» và vì thế không bị hư hỏng.

Dầu gỗ bạch dương chủ yếu sản xuất ở Liên Xô dùng để tẩm vào da thiên nhiên, làm da có mùi độc đáo.

Để chế biến tiếp, chúng ta đổ phần dấm gỗ vào một bình cầu và nối với một cột chưng luyện. Phía trên của cột chưng luyện có cắm nhiệt kế để đo nhiệt độ của hơi, ống dẫn ra nối với sinh hàn cần thiết để ngưng tụ hơi. Có thể lấy sinh hàn Libic hoặc lại dùng ống thủy tinh với ống xoắn bằng chì. Đun cẩn thận bình cầu trên bếp cách thủy. Đầu tiên có thể dùng một ống nghiệm nhỏ để hứng. Ở 80—85°C, một vài giọt chất lỏng trong suốt được từ từ cất ra. Nó gồm chủ yếu là metanol rất độc, sôi ở 64,7°C, một lượng nhỏ axeton và các chất khác. Đậy chặt ống nghiệm bằng nút — vì chúng ta vẫn cần đến loại «rượu gỗ» này.

Ở 85°C, không có gì được chưng cất thêm nữa. Bỏ bếp cách thủy đi và dùng đèn Bunsen, có lót một tấm lưới amian, đun đến sôi phần còn lại trong bình cầu. Một lúc sau, nước và axit axetic bị cất ra ; còn lại những thành phần nhựa (phenol,

creozot) tan trong dấm gỗ. Khi 3/4 chất lỏng đã bị chưng cất ra chúng ta ngừng lại. Thêm một ít vôi vào dịch chưng cất cho tới khi giấy quỳ không bị đỏ nữa. Khi đó vôi phản ứng với axit axetic tạo thành canxi axetat hòa tan tốt, nghĩa là muối canxi của axit axetic. Lọc dung dịch và làm bay hơi cẩn thận cho đến khi thu được muối này dưới dạng bột màu xám. Không được đun quá mạnh, nếu không canxi axetat tức khắc bị phân hủy. Trong kỹ thuật, người ta gọi muối này là *bột dấm gỗ xám*. Cất muối canxi axetat đi, để sau này chúng ta dùng nó để điều chế axit axetic và axeton. Ai không muốn chưng cất dấm gỗ, có thể trung hòa ngay nó bằng vôi và cô cạn. Khi đó bột thu được sẽ bị lẫn nhiều phenol.

Trong công nghiệp hiện nay người ta không tách axit axetic bằng con đường vòng qua muối canxi mà chiết trực tiếp bằng các dung môi hữu cơ không trộn lẫn được với nước. Khi lắc với dung môi này, axit axetic từ dung dịch nước sẽ chuyển vào lớp dung môi thêm vào.

Bán cốc hóa than nâu

Trong thí nghiệm này, chúng ta cho vào bình để cốc hóa những mẩu than nâu đập vỡ từ bánh than ra, có kích thước bằng hạt đậu. Tùy theo khả năng, nhưng ta sẽ đốt nóng mạnh hơn khi chưng khô gỗ. Phần sau của thí nghiệm hoàn toàn giống với chưng khô gỗ. Không bao lâu xuất hiện ngay mùi đặc trưng của than đã bị cốc hóa. Cũng như trong thí nghiệm trên, đầu tiên có thể đốt các chất khí, nhưng sau đó chúng sẽ tự cháy. Cùng với metan, dioxit cacbon và amoniac (có thể chứng minh sự có mặt của amoniac nhờ đũa thủy tinh, đã nhúng trước vào axit clohidric đậm đặc), các chất khí còn chứa một lượng nhỏ oxit cacbon rất độc.

Trong bình hứng sẽ thu được một chất lỏng màu hơi nâu—nước dưới nhựa, nhựa màu nâu đen và parafin thô. Parafin này bám vào thành của bình hứng một lớp vàng nâu. Từ 250g than nâu sẽ thu được 15—25g nhựa và parafin thô, và khoảng 40ml nước dưới nhựa.

Lần này chúng ta chỉ mở bình cốc hóa khi nó đã hoàn toàn nguội cứng để ngăn ngừa sự tự bốc cháy. Trong bình còn lại cái gọi là than bán cốc từ than nâu. Như chúng ta đã biết, khác với cốc của than đá và cốc của than nâu ở nhiệt độ cao, nó dòn nên không thuận tiện để luyện gang. Nhưng đó cũng là một nhiên liệu rất tốt, dùng trong những lò đặc biệt để sưởi cho các căn hộ cũng như trong các nhà máy điện. Ngoài ra, từ than bán cốc trong các lò phát sinh khí Winkler người ta cũng thu được các chất khí để dùng trong tổng hợp hóa học và làm nhiên liệu.

Nhờ cách lắng gạn, có thể tách dịch chưng cất thành lớp nước dưới nhựa và hỗn hợp của nhựa với parafin. Có thể dùng thìa để cạo hỗn hợp này.

Trong nước dưới nhựa mà chúng ta dùng cho các thí nghiệm sau, trước hết có chứa phenol. Thêm vào đó một lượng gấp đôi etanol, ta có thể tách được phenol ở mức độ cao, vì khác với hidrocacbon, nó hòa tan tốt trong rượu. Trong khối mềm còn lại cùng với một lượng nhỏ rượu, về cơ bản còn chứa các hidrocacbon lỏng và rắn của *dãy parafin* (*alkan*). Chưng cất phân đoạn từ đây, có thể thu được xăng, dầu trung bình, parafin mềm và rắn. Nhưng chúng ta có thể dùng hỗn hợp này mà không cần tách sơ bộ. Sau này chúng ta sẽ oxi hóa nó để điều chế axit béo.

Như vậy chúng ta đã thấy rằng bán cốc hóa và cốc hóa than nâu ở nhiệt độ cao sẽ cho khí đốt nhựa, than bán cốc hoặc tương ứng, cốc nhiệt độ cao.

Mặc dù các lò cốc hiện đại có dung lượng lớn, nhưng rõ ràng khí lò cốc không đủ để bảo đảm hoàn toàn dùng làm khí đốt cho công nghiệp. Cho nên tại nhiều xí nghiệp chế biến than, do kết quả của sự oxi hóa than không hoàn toàn người ta thu được khí lò phát sinh.

$$C + 1/2\ O_2 \rightarrow CO\ ;\ Q = 122{,}67\ kJ\ (29{,}3\ Kcal)$$

Tất nhiên, khí này chứa cả một lượng nitơ không thay đổi của không khí ; sau đó người ta đốt :

$$CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2\ ;\ Q = 283{,}45\ kJ\ (67{,}7\ Kcal)$$

Sự cháy không hoàn toàn của than tạo thành oxit cacbon — CO — không phụ thuộc vào ý muốn của chúng ta, nó có thể xảy ra trong bất kỳ lò nào, nếu như không đóng kịp thời. Oxit cacbon rất độc, và ngộ độc sẽ gây ra tai nạn.

Trong công nghiệp, người ta hóa khí than nâu thô hoặc than bán cốc trong các lò phát sinh khí lớn. Ngày nay, người ta đã dùng các thiết bị hoạt động liên tục vào mục đích này. Trong vùng nạp không khí của lò phát sinh khí, lúc đầu than cháy hoàn toàn tạo thành dioxit cacbon CO_2. Trong lớp than nằm trên, đun nóng đến hơn 1000°C, do không đủ oxi, CO_2 lại bị khử đến CO. Tất cả các quá trình này nói chung xảy ra tự phát, vì sự cháy không hoàn toàn cacbon theo phương trình trên cũng xảy ra và tỏa nhiệt. Nhiệt lượng này đủ để duy trì nhiệt độ cao cần thiết của than.

Ngược lại, sự tạo thành khí than ướt đòi hỏi phải lấy nhiệt đi. Khí than ướt được tạo thành khi cho hơi nước tác dụng với than nóng đỏ :

$$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2\ ;\ Q = -\ 221{,}06\ kJ\ (-\ 52{,}8\ Kcal)$$

Về cơ bản, khí than ướt hiện nay được sản xuất trên các thiết bị hoạt động liên tục; trong đó nhờ cung cấp oxi sạch, một phần than bị cháy, cho nên hiệu ứng nhiệt chung là dương.

Khí than ướt là hỗn hợp của oxit cacbon với hidro, cũng có thể chứa cả dioxit cacbon. Để sưởi ấm bình thường thì khí than ướt quá đắt. Do sinh nhiệt cao, nên người ta dùng nó để tạo ra nhiệt độ rất cao (để hàn), cũng như để làm chất bổ sung quý giá vào chất đốt sinh hoạt. Khí than ướt là một trong những dạng nguyên liệu hóa chất quan trọng nhất trong tổng hợp hữu cơ công nghiệp. Nó được dùng để sản xuất xăng và metanol. Ngoài ra, từ khí than ướt người ta cũng thu được hidro để tổng hợp amoniac.

Cacbua vẫn rất cần

Tất cả chúng ta đều rất quen với cacbua canxi. Khi tác dụng với nước, nó tạo thành một khí cháy, dùng để hàn xì. Thời xưa, những chiếc đèn khí nạp cacbua, dùng làm đèn xe đạp, thậm chí cả đèn môtô và ôtô. Hiện nay các đèn này chỉ là vật trưng bày trong các viện bảo tàng.

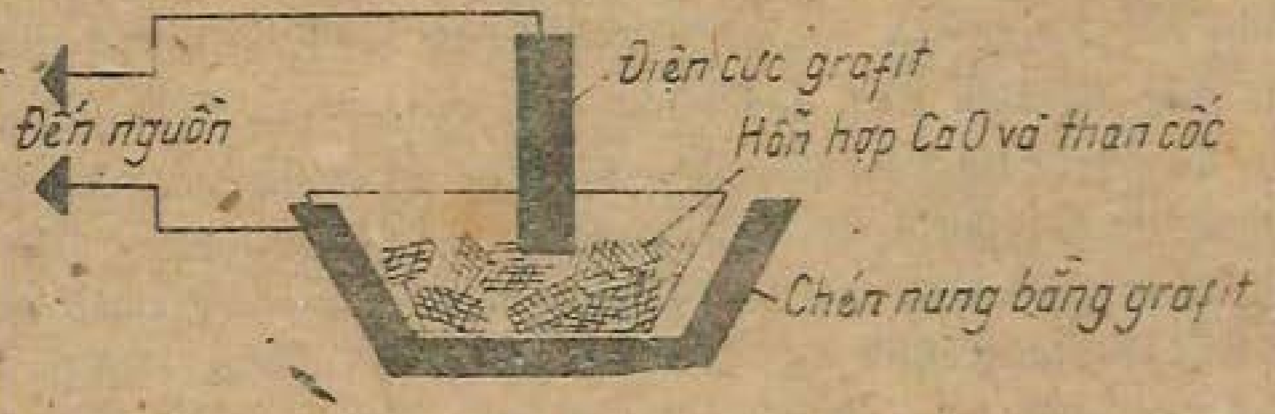
Công thức của cacbua canxi là CaC_2. Nó được tạo thành từ vôi sống và than cốc ở nhiệt độ khoảng 2000°C :

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO.$$

Sản xuất cacbua canxi

Trong câu lạc bộ hóa học, nếu có một lò hồ quang điện nhỏ cũng như có một nguồn điện cần thiết, có thể sản xuất được một ít cacbua canxi. Chúng ta cho một hỗn hợp gồm các lượng bằng nhau oxit canxi (vôi sống) và những cục than cốc kích thước bằng đầu ghim vào một chén nung nhỏ bằng grafit hoặc

vào một hố nhỏ, khoét trong một điện cực than dày. Lượng than dư khi tác dụng với oxi của không khí sẽ bốc cháy. Sơ đồ thí nghiệm trình bày ở hình vẽ.



Đầu của điện cực khi tiếp-xúc với hỗn hợp tạo ra một hồ quang điện. Nhờ những cục than mà hỗn hợp dẫn điện. Để hồ quang cháy 20—30 phút với dòng điện sao cho lớn nhất. Phải bảo vệ mắt khỏi ánh sáng chói bằng kính thủy tinh sẫm màu.

Nếu như thí nghiệm thành công, sau khi nguội, hỗn hợp chuyển thành một khối chứa những cục cacbua nhỏ. Để kiểm tra điều này, thả khối thu được vào nước và thu những bọt khí tạo thành trong ống nghiệm úp ngược và đựng đầy nước.

Nếu trong phòng thí nghiệm không có lò điện, có thể dễ dàng điều chế khí từ cacbua canxi mua sẵn. Hứng khí vào một số ống nghiệm — đầy ống, một nửa ống hoặc một phần ba ống, v.v. Không được hứng khí vào bình lớn như cốc chẳng hạn vì khi nước bị đẩy ra, trong cốc sẽ còn hỗn hợp khí của không khí. Khi cháy, thường gây ra nổ mạnh.

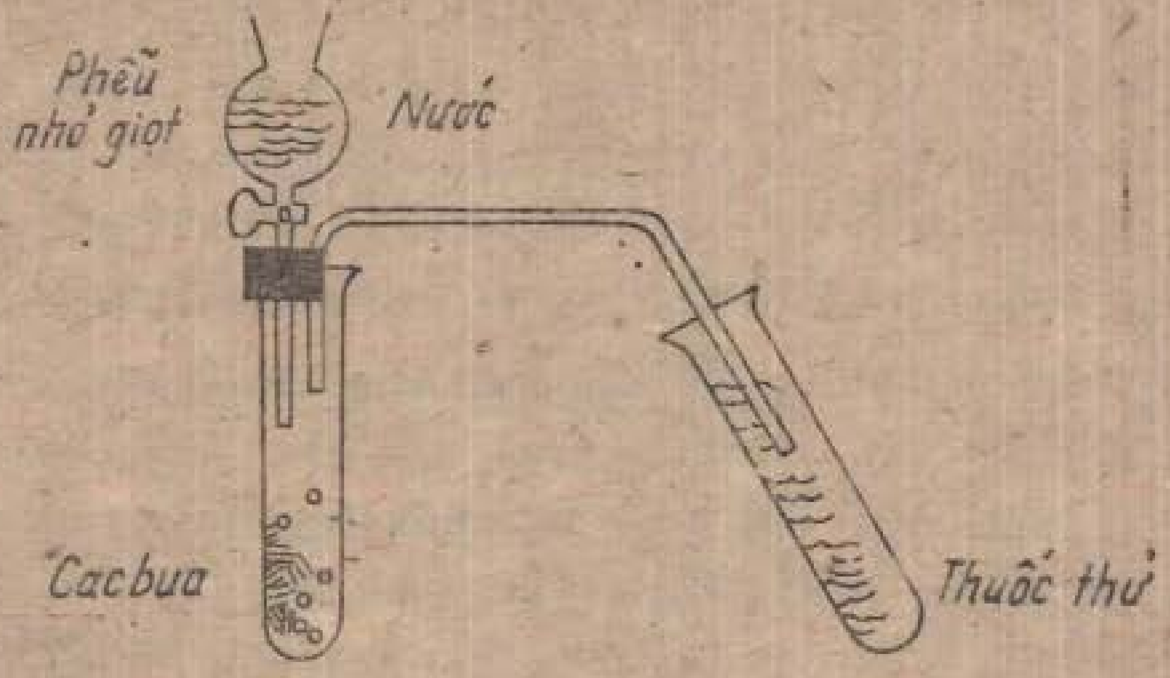
Cacbua canxi tác dụng với nước theo phương trình :

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Cùng với hidroxit canxi (vôi tôi) phản ứng tạo thành etin, một hidrocacbon không no có chứa liên kết ba. Nhờ liên kết này, etin có khả năng phản ứng cao.

Nghiên cứu etin

Chúng ta sẽ chứng minh trong etin có liên kết không no nhờ thuốc thử Bayer (xem phần trên) hoặc nước brôm. Đổ thuốc thử vào một ống nghiệm và cho etin đi qua. Etin được điều chế trong một ống nghiệm khác từ một vài cục cacbua canxi. Ống nghiệm này đậy bằng một nút cao su có 2 lỗ: một lỗ lắp ống thủy tinh có một đầu uốn cong để nhúng vào ống nghiệm đựng thuốc thử. Còn lỗ kia lắp phễu nhỏ giọt, lúc đầu đóng khóa. Có thể thay phễu nhỏ giọt bằng một phễu thường, thay khóa bằng một chiếc kẹp như khi điều chế mêtan. Đổ nước vào phễu và mở khóa thật cẩn thận để thêm từng giọt nước vào cacbua. Để phòng etin bị nổ, ta sẽ tiến hành thí nghiệm bên cạnh cửa sổ mở hoặc trong tủ hút. Tuyệt đối xung quanh không có ngọn lửa hở hoặc một dụng cụ đang đun nóng.



Ở trạng thái tinh khiết, etin là một chất khí, có mùi dễ làm người ta bị say. Etin thu được từ cacbua kỹ thuật luôn luôn kèm theo mùi khó ngửi của tạp chất rất độc là phosphua hidro (phosphin) và asenua hidro (asin). Hỗn hợp 3 -- 70% etin với không khí rất dễ nổ. Etin rất dễ hòa tan trong axeton. Dưới dạng dung dịch này, có thể bảo quản và chuyên chở nó trong bình thép.

Có thể chuyển hóa etin thành rất nhiều hợp chất có ý nghĩa to lớn trong sản xuất chất dẻo, cao su tổng hợp, dược phẩm và dung môi. Chẳng hạn khi etin cộng hợp với clorua hidro, tạo thành vinil clorua, chất ban đầu để điều chế polivinil clorua (P.V.C) và chất dẻo trên cơ sở P.V.C. Từ etin, người ta cũng có thể thu được etanol mà chúng ta đã từng quen biết, và nhiều sản phẩm khác.

Trong tương lai, công nghệ dựa trên việc sử dụng cacbua càng ngày càng bị đẩy lùi bởi ngành hóa dầu thuận tiện hơn. Thiếu sót chủ yếu của phương pháp điều chế etin từ cacbua là tiêu thụ quá nhiều điện năng. Thực ra, ở xí nghiệp liên hợp Shopau chỉ riêng một lò cacbua canxi hiện đại đã « ngốn » từ 35 đến 50 megaoat. Mà ở đó lại còn cả một dãy lò đang hoạt động. Riêng việc sản xuất cacbua canxi đã tiêu thụ 10% tổng sản lượng điện của Cộng hòa dân chủ Đức.

3. MỘT VÀI HỢP CHẤT TRONG SỐ 800.000

Nhà hóa học trẻ tuổi Đức, giáo sư F.Wöhler năm 1828 lần đầu tiên điều chế được một hợp chất hữu cơ — urê — bằng cách tổng hợp từ các chất vô cơ. Vào giữa thế kỷ trước, một nhà hóa học Thụy Điển là J.Beczelius đã tổng hợp được trên 100 hợp chất hữu cơ khác nhau (1).

---

(1) Không thể không kể lại ở đây những người khác đặt nền móng cho tổng hợp hữu cơ. Năm 1842, nhà hóa học Nga N.N.Zinin lần đầu tiên đã tổng hợp được anilin mà trước đó chỉ có thể thu được từ nguyên liệu thực vật. Năm 1845 nhà hóa học Đức Kolbe tổng hợp được axit axetic. Năm 1854 nhà hóa học Pháp Berthelot tổng hợp chất béo, năm 1861, Butlerov tổng hợp chất đường.

Cho tới nay, hàng nghìn nhà hóa học ở các nước trên thế giới với lao động bền bỉ và khó nhọc của mình đã tạo ra hoặc tách ra rất nhiều hợp chất hữu cơ mới từ nguồn gốc thiên nhiên. Họ nghiên cứu những tính chất của chúng, công bố kết quả những nghiên cứu của mình trong các tạp chí khoa học.

Vào đầu thế kỷ thứ XX, khoảng 50.000 hợp chất hữu cơ khác nhau đã được nghiên cứu. Phần lớn chúng được điều chế bằng cách tổng hợp. Cho đến năm 1930, số các hợp chất hữu cơ đã lên tới 300.000, và hiện nay con số các chất hữu cơ thu được ở dạng tinh khiết và đã được nghiên cứu có lẽ đã cao hơn nhiều so với con số 800.000. Mà khả năng thì còn lâu mới cạn kiệt. Mỗi một ngày người ta tìm ra và nghiên cứu các chất ngày càng mới mẻ.

Đa số các hợp chất hữu cơ không có ứng dụng thực tế. Nhiều chất chỉ một số rất nhỏ nhóm các nhà hóa học biết đến. Mặc dù vậy, lao động tiêu phí tuyệt nhiên không phải là vô ích, vì một số chất là các chất nhuộm quý giá, dược phẩm hoặc vật liệu kiểu mới. Không hiếm trường hợp một chất đã biết tới từ vài chục năm về trước, được mô tả đã lâu trong các tài liệu khoa học, bất ngờ lại tìm ra được ý nghĩa thực tế to lớn. Chẳng hạn, mới đây người ta đã phát hiện ra hoạt tính của một số hợp chất phức tạp đối với côn trùng có hại. Hoàn toàn có khả năng là những hợp chất — cho tới nay người ta chỉ nhắc đến trong các tạp chí khoa học cũ đã phủ đầy bụi — trong thời gian tới sẽ có ứng dụng như một chất màu, thuốc uống hoặc trong một lĩnh vực khác nào đó. Không loại trừ trường hợp là chúng có ý nghĩa cực kỳ to lớn trong nền kinh tế quốc dân.

Bây giờ ta hãy tự điều chế và nghiên cứu một số chất quan trọng đặc biệt trong công nghiệp.

Hệ thống trước đã! Đi vào thế giới hóa học hữu cơ có thể bị lạc ngay lập tức nếu như không làm quen trước với dãy các hợp chất hữu cơ và cơ sở ngôn ngữ của hóa học hữu cơ. Thực ra, đa số các hợp chất hữu cơ có thể chia thành nhóm có cấu tạo giống nhau và các tính chất tương tự. Các nhà hóa học dùng các từ ngữ la tinh và Hi Lạp và ngoài ra cả những câu thần chú họ bịa ra nữa, đã tạo ra cả một hệ thống các tên gọi được suy nghĩ kỹ càng, cho nên hệ thống ấy sẽ mách bảo ngay cho các chuyên gia một chất nhất định ở vào nhóm nào. Nhưng tiếc thay, cùng với tên gọi theo các quy luật đã thống nhất của danh pháp quốc tế, cho đến nay nhiều hợp chất vẫn dùng các tên riêng biệt, liên quan đến nguồn gốc, các tính chất đặc trưng nhất của nó hoặc do những yếu tố khác. Cho nên đối với nhiều hợp chất trong cuốn sách này đành phải đưa ra một vài tên gọi.

Chúng ta đã quen với hidrocacbon no và không no. Những hidrocacbon no gọi là alkan, hidrocacbon không no chứa liên kết đôi là alken, còn hidrocacbon không no chứa liên kết ba là alkin. Ta cũng biết rằng những hidrocacbon này, nếu sắp xếp chúng theo thứ tự tăng dần của số các nguyên tử cacbon thì sẽ tạo thành dãy đồng đẳng.

Bên cạnh những hidrocacbon, các hợp chất hữu cơ chứa oxi cũng có ý nghĩa to lớn. Trước hết chúng ta hãy xem ba nhóm các hợp chất hữu cơ chứa oxi:

alkanol (rượu)

alkanal (aldehyt)

axit alkanic (tên gọi trước là axit cacboxilic)

Dẫn xuất của metan là những hợp chất sau đây :

$CH_3 - OH$	$H - CHO$	$H - COOH$
metanol	metanal	axit metanic
(alcol metilic)	(formaldehit hay aldehit formic)	(axit formic)

Những dẫn xuất của etan là các chất thuộc ba dãy hợp chất :

$CH_3 - CH_2 - OH$	$CH_3 - CHO$	$CH_3 - COOH$
etanol	etanal	axit etanic
(rượu etilic)	(axetaldehit, aldehyt axetic)	(axit axetic).

Cũng như đối với tất cả các hidrocacbon sau này, các hợp chất chứa oxi hoặc các hợp chất có liên quan đã được biết một cách chính xác. Dưới dạng chung, những dẫn xuất của bất kỳ hydrocacbon nào cũng tương ứng với công thức :

$R—OH$	$R—CHO$	$R—COOH$
alkanol	alkanal	axit alkanic
(rượu)	(aldehyt)	(axit cacboxilic)

Số các hợp chất có thể có của ba dãy này tăng lên rõ rệt nếu ta tính rằng những hidrocacbon cao, mỗi đồng phân tạo thành các hợp chất chứa oxi khác nhau. Thí dụ các rượu khác nhau : butilic và isobutilic tương ứng với butan và isobutan.

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$
Butan	Butanol-1 (rượu butilic)
$CH_3 - CH(CH_3) - CH_3$	$CH_3 - CH(CH_3) - CH_2 - OH$
2-Metilpropan (isobutan)	2-Metilpropanol-1 (rượu isobutilic)

Ngoài ra, còn có những đồng phân phụ, do đó những nhóm chứa oxi đặc trưng, thí dụ, nhóm rượu OH có thể liên kết hoặc với đầu mạch, hoặc với một trong những nguyên tử cacbon trung gian. Có thể dùng rượu propilic và isopropilic làm thí dụ :

$$CH_3-CH_2-CH_3$$

Propan

$$CH_3-CH_2-CH_2-OH$$

Propanol-1
(rượu propilic)

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3$$

Propanol-2
(rượu isopropilic)

Những nhóm đặc trưng cho các hợp chất gọi là *các nhóm định chức*. Nhóm hydroxit OH của alkanol, nhóm cacboxil COOH của axit cacboxilic thuộc loại các nhóm này. Sau này chúng ta sẽ làm quen với một vài thí dụ về nhóm định chức, không chứa oxi mà chứa các nguyên tố khác. Sự thay đổi những nhóm định chức và đưa chúng vào các phân tử các chất hữu cơ thường là nhiệm vụ chủ yếu của tổng hợp hữu cơ.

Tất nhiên là trong một phân tử có thể có đồng thời các nhóm giống nhau hoặc khác nhau. Chúng ta đã biết đến một số đại diện của dãy hợp chất này: những hợp chất có một số nhóm chức.

Thế nhưng vẫn chỉ là lý thuyết! Chúng ta hãy bắt tay vào thực nghiệm: điều chế những dẫn xuất chứa oxi nói trên của metan và etan, chuyển hóa chúng và nghiên cứu tính chất của chúng. Những hợp chất này chúng ta đã biết đến tên gọi từ lâu, có ý nghĩa rất to lớn đối với công nghệ hóa chất. Chúng sẽ giúp ta làm quen với cơ sở của tổng hợp hữu cơ công nghiệp mặc dù ta không thể tái hiện trực tiếp các phương pháp công nghiệp để sản xuất chúng. Ngoài ra, chúng cho ta hình dung ra những tính chất quan trọng nhất của các nhóm hợp chất.

Nghiên cứu metanol

Khi chưng khô gỗ, ta đã thu được vài giọt metanol (rượu metilic) chưa làm sạch. Ngày nay, đại đa số metanol thu được bằng cách tổng hợp từ khí than ướt

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$$

Các hợp phần của khí than ướt kết hợp với nhau tạo thành menatnol. Ngoài ra, một lượng nhỏ tạo thành rượu bậc cao. Quá trình này đòi hỏi nhiệt độ 400°C, áp suất 200 at và được xúc tiến khi có mặt xúc tác oxit. Ở Cộng hòa dân chủ Đức, việc tổng hợp metanol ở quy mô lớn được thực hiện ở xí nghiệp mang tên Walter Ulbricht ở Leuna.

Metanol dùng làm dung môi và các sản phẩm trung gian trong sản xuất chất màu. Những nguồn tiêu thụ metanol chủ yếu là sản xuất chất dẻo; để sản xuất chất dẻo cần phải một lượng lớn metanol (formaldehit). Metanal cũng được điều chế bằng cách oxi hóa metanol bằng oxi của không khí.

Trong công nghiệp, người ta cho hỗn hợp hơi metanol và không khí đi qua xúc tác đồng hoặc bạc ở 400°C.

Để mô hình hóa quá trình này, chúng ta hãy uốn đoạn dây đồng đường kính 0,5-1mm thành hình xoắn ốc và dùng kẹp đưa vào vùng không phát sáng của đèn Bunsen. Dây bị nóng đỏ lên và bị phủ bởi một lớp oxit đồng (II). Đổ metanol (10 giọt) thu được trong thí nghiệm trước đây vào một ống nghiệm khá lớn và thả vào đó sợi dây đồng hình xoắn ốc đang nóng đỏ. Do bị đốt nóng, metanol sẽ bay hơi và dưới ảnh hưởng của chất xúc tác (đồng) nó sẽ kết hợp với oxi tạo thành metanal (chúng ta nhận biết nhờ nó có mùi xốc đặc trưng). Bề mặt của sợi dây đồng bị khử. Phản ứng tỏa nhiệt. Khi hơi metanol và không khí có lượng lớn, thì sợi dây đồng cứ bị nung nóng đỏ cho tới khi phản ứng hoàn thành. Ta biết rằng metanol rất độc ! Cho nên không được làm thí nghiệm với lượng lớn.

Thậm chí một lượng nhỏ metanol cũng có thể làm ta bị mù hoàn toàn, và có khi bị chết. Cho nên phải luôn luôn cất giữ metanol để tuyệt đối không ai uống lầm phải nó. Cùng với những chất khác, người ta thêm một lượng nhỏ metanol vào rượu dùng để đốt, với mục đích làm rượu bị biến chất. Vì thế rượu biến chất cũng độc.

Thí nghiệm với metanol

Chúng ta hãy tiến hành những thí nghiệm với formalin. Formalin — đó là dung dịch metanal 35—40% (formaldehit) trong nước. Formalin thường chứa một lượng nhỏ metanol độc chưa phản ứng. Chính metanal gây đông tụ protein và do vậy cũng là chất độc.

Ta tiến hành một số thí nghiệm đơn giản. Làm bay hơi một vài mililit formalin trong ống nghiệm hoặc trong một bình cầu nhỏ. Chúng ta sẽ thu được một khối màu trắng, sau đó lấy mẫu đun nóng trong một ống nghiệm khác. Lúc đó, nó lại bay

hơi và theo mùi ta nhận ra metanal lại tạo thành. Ở trạng thái tinh khiết, metanal là một chất khí, dưới áp suất thường và nhiệt độ —19° C, nó chuyển thành chất lỏng. Ngay ở nhiệt độ thấp hoặc đun nóng nhẹ, hoặc khi có mặt axit, metanal bắt đầu trùng hợp. Lúc đó, một số lớn phân tử metanal kết hợp với nhau và tạo thành mạch paraform dài :

$$... CH_2—O—CH_2—O—CH_2—O—CH_2—O— ...$$

Đun nóng mạnh sẽ xảy ra quá trình chuyển hóa ngược paraform thành metanol.

Quá trình trùng hợp đặc trưng cho nhiều alkanal, chứng tỏ trong những hợp chất này có những liên kết không no. Phản ứng trùng hợp là cơ sở để điều chế nhiều loại chất dẻo. Metanal bị trùng hợp trong dung dịch tạo thành các phân tử mạch thẳng ngày càng dài. Có thể thu hồi formalin đã trùng hợp bằng cách đun nóng paraform và nước sẽ hấp thụ hơi metanal bốc ra.

Metanal và các alkanal khác (aldehit) tác dụng với thuốc thử Schiff cho phản ứng màu đặc trưng; phản ứng này dùng để nhận biết các alkanal. Ta hãy điều chế thuốc thử này : lấy ở đầu thìa một ít phẩm màu fuchsin và hòa tan nó trong vài mililit nước cất ấm. Thêm dung dịch axit sunfurơ từng phần nhỏ một vào dung dịch này cho tới khi mất màu. Đổ vào ống nghiệm một vài mililit thuốc thử đã điều chế như vậy; thêm vài giọt dung dịch metanal và khuấy đều. Màu tím sẽ xuất hiện ngay lập tức. Tiến hành thí nghiệm với tất cả những dung dịch metanal pha ngày càng loãng, chúng ta có thể xác định được độ nhạy của phản ứng định tính này.

Đổ vào ống nghiệm vài mililit thuốc thử Felinh, điều chế bằng cách hòa trộn các dung dịch sau đây với lượng bằng nhau :

Dung dịch Felinh 1: 7g đồng sunfat (II) trong 100ml nước cất.

Dung dịch Felinh 2: 37g muối senhét và 10g kiềm natri hidroxit trong 100 ml nước cất.

Bản thân thuốc thử Felinh rất không ổn định nên thường bảo quản riêng 2 dung dịch trên.

Bây giờ thêm khoảng 1 ml metanal vào thuốc thử Felinh và đun đến sôi. Lúc đó, đồng nguyên tố sẽ tách ra tạo trên thành ống nghiệm một lớp sáng như gương màu đỏ (gương đồng). Chỉ cần làm sạch sơ bộ ống nghiệm cho hết dầu mỡ bằng hỗn hợp cromic. Những alkanal khác tạo thành kết tủa oxit đồng (I) màu nâu đỏ.

Thay thế thuốc thử Felinh, có thể dùng cả dung dịch muối bạc amoniac, điều chế như sau: thêm dần dung dịch amoniac loãng vào dung dịch bạc nitrat nồng độ khoảng 2%, cho tới khi kết tủa lắng xuống không hòa tan trở lại nữa. Đổ 2 ml dung dịch muối bạc vừa điều chế và 5—8 ml dung dịch metanal vào một ống nghiệm đã rửa cẩn thận bằng hỗn hợp cromic, sau đó tráng vài lần bằng nước cất. Đun nóng hỗn hợp này, tốt nhất là trên bếp cách thủy. Trên thành của ống nghiệm, tạo thành lớp gương sáng, còn dung dịch sẽ có màu đen đậm do các hạt bạc rất nhỏ lắng xuống.

Alkanal (aldehit) rất dễ bị oxi hóa, và thông thường tạo thành axit alkanoic (axit cacboxilic). Như vậy, đối với các chất oxi hóa, chúng tác động như những chất khử. Thí dụ alkanal khử muối đồng hóa trị 2 đến oxit đồng (I), thậm chí đến đồng nguyên tố. Dung dịch amoniac của muối bạc cũng bị khử tách ra bạc kim loại. Những phản ứng đó là phản ứng chung đối với

alkanal và các chất khử khác, thí dụ đối với đường nho, mà chúng ta sẽ nói sau này.

Khi tác dụng với các chất oxi hóa khác, các alkanal cũng bị oxi hóa, tạo thành axit alkanoic, và có khi bị oxi hóa đến dioxit cacbon và nước. Thêm cẩn thận dung dịch peroxit hidro 10% vào vài mililit dung dịch metanal chứa trong ống nghiệm, sau đó đun nóng hỗn hợp và đưa một mảnh giấy quỳ ẩm vào hơi trên ống nghiệm. Giấy quỳ chuyển thành màu đỏ chứng tỏ rằng axit metanoic (formic) đã được tạo thành trong ống nghiệm.

Nghiên cứu axit metanoic

Axit metanoic (axit formic) là axit hữu cơ đơn giản nhất. Trong kỹ thuật người ta điều chế axit này bằng cách cộng hợp oxit cacbon với natri hidroxit dưới áp suất theo phương trình :

$$NaOH + CO \rightarrow HCOONa$$

Khi đó muối natri của axit formic, natri metanat hoặc natri formiat được tạo thành. Ở Cộng hòa dân chủ Đức, axit metanoic được sản xuất bằng phương pháp này tại các nhà máy hóa chất ở Finovtal và Bitophen. Nó là sản phẩm trung gian để điều chế các hợp chất khác và có ứng dụng trong ngành dệt và da. Axit metanoic có tính chất sát trùng mạnh và có tác dụng bảo quản cho nên người ta dùng nó để ngăn ngừa các thực phẩm và cỏ khô ủ khỏi bị hư hỏng. Một số chế phẩm dùng khi ủ cỏ mùa đông là dung dịch axit metanoic.

Ta hãy làm những thí dụ sau đây với axit metanoic (Cẩn thận ! Axit metanoic đậm đặc rất độc và ăn da !).

Đổ vào ống nghiệm 5 ml dung dịch axit sunfuric loãng và thêm dung dịch kali pecmanganat với lượng đủ để chất lỏng có

màu đậm. Sau đó thêm 5ml axit metanoic khoảng 80% nữa. Khi đun nóng, hỗn hợp sẽ mất màu do pecmanganat bị khử thành mangan (II) sunfat. Đồng thời, axit metanoic bị oxi hóa đến dioxit cacbon và nước.

Trong những thí nghiệm sau, chúng ta kiểm tra xem magie, kẽm, sắt và niken có hòa tan trong axit metanoic 60% không. Các kim loại hoạt động phản ứng với axit metanoic và các axit hữu cơ khác, tạo thành muối và tách ra hidro. Như vậy các axit hữu cơ đã «xử sự» hoàn toàn giống với các axit vô cơ, nhưng thông thường, chúng yếu hơn.

Axit sunfuric đậm đặc và một vài chất xúc tác phân hủy axit metanoic thành oxit cacbon CO và nước. Đun nóng 1ml axit metanoic khan với axit sunfuric đậm đặc, dư trong ống nghiệm, đậy bằng nút cao su và qua lỗ, lắp một ống thủy tinh. Một chất khí từ trong ống bay ra ; khi đốt, nó sẽ cháy với ngọn lửa xanh da trời nhạt. Đó là oxit cacbon mà chúng ta đã quen thuộc. Vì có sự nguy hiểm này, phải tiến hành thí nghiệm trong tủ hút hoặc ngoài trời.

Để kết luận, cần phải lưu ý rằng axit metanoic và muối của chúng không gặp trong thiên nhiên. Như ta thấy trong cái tên thứ hai của nó (formic) axit này có trong thành phần của nọc độc do kiến tiết ra. Ngoài ra, người ta còn phát hiện ra nó trong nọc ong, trong cây tầm ma.

Những thí nghiệm với etanol

Thế là ta đã làm quen với metanol, metanal và axit metanoic. Các hợp chất tương tự, chứa hai nguyên tử cacbon có ý nghĩa lớn nhất trong kỹ thuật.

Etanol (rượu etilic) thường gọi tắt là rượu được tạo thành khi lên men rượu. Nhiều loại đường cũng như sản phẩm đường hóa tinh bột khi có mặt mạch nha sẽ bị phân giải dưới tác dụng của một loại nấm men vô cùng nhỏ bé, tạo thành rượu và khí cacbon. Ai đã, dù chỉ một lần, được thấy nước quả lên men cũng quan sát được hiện tượng khí cacbonic từ ống dẫn thoát ra mãnh liệt. Còn rượu, thực tế có trong vang vừa thu được, cũng nhận thấy một cách dễ dàng qua hành vi của người đã uống vang này.

Vì quá trình lên men rượu có thể tự xảy ra nên con người từ thời cổ xưa cũng đã biết rượu pha loãng là một thứ đồ uống kích thích. Nếu chỉ uống đúng mức rượu loãng (vang, biạ) thì không lấy gì làm nguy hiểm. Nhưng lại cần phải nói về hậu quả tai hại của sự rượu chè be bét. Nhất là thanh niên lại cần phải hoàn toàn khước từ dùng thứ đồ uống chứa rượu.

Hàm lượng rượu khi lên men dung dịch đường và nước quả dao động trong một phạm vi rộng. Tuy nhiên, do nồng độ của rượu cao, nấm men không thể sống được, nên bằng cách lên men có thể thu được tối đa cũng chỉ là rượu 15%. Người ta sản xuất votka và các loại rượu đậm đặc nhờ chưng cất. Theo luật pháp, chỉ những nhà máy sản xuất rượu của nhà nước mới được phép tiến hành chưng cất. Tư nhân dù là sản xuất một lượng rượu rất nhỏ, thậm chí chỉ để làm thí nghiệm đi chăng nữa cũng bị luật pháp cấm nghiêm ngặt.

Rượu thực phẩm và rượu dùng làm các đồ mỹ phẩm chỉ được sản xuất từ ngũ cốc (1). Đầu tiên tinh bột chuyển hóa

---

(1) Cũng có thể dùng tinh bột khoai tây vào mục đích này. (Chú thích của bản dịch tiếng Nga).

thành đường, sau đó lên men thành rượu. Rượu kỹ thuật thu được một lượng lớn do lên men kiềm sunfit, nghĩa là từ phế thải của sản xuất giấy xenlulôza. Một phần lớn rượu kỹ thuật — dung môi không thể thay thế được và chất ban đầu trong tổng hợp hữu cơ — hiện nay được sản xuất bằng con đường tổng hợp từ cacbua canxi qua etin và etanal (1).

Rượi tinh khiết được bán với tên là rượu tinh luyện. Nó chứa 4 — 6% nước. Vì rượu tinh luyện đắt, nên chúng ta chỉ dùng rượu trong một số thí nghiệm. Trong những trường hợp, khi không có quy định, chúng ta có thể dùng rượu biến chất, mà như chúng ta đã biết, chỉ dùng làm nhiên liệu. Đó cũng là rượu 95%, nhưng để khỏi dùng được để uống, người ta thêm vào đó các chất độc, có mùi hoặc vị khó chịu (metanol, piridin, este của axit phtalic).

Vì phía trước chúng ta còn có những thí nghiệm rất đa dạng với rượu đang chờ đợi, nên bây giờ ta chỉ hạn chế ở hai thí nghiệm. Trước hết, ta có thể chứng minh dễ dàng sự có mặt của nước trong rượu tinh luyện. Đun nóng trong chén sứ một ít tinh thể đồng sunfat tới khi tạo thành muối khan, không màu. Sau đó, thêm muối này vào mẫu thử của rượu và lắc. Sự có mặt của nước sẽ làm cho dung dịch có màu xanh. Rượu khan — người ta thường gọi rượu tuyệt đối là như vậy — chỉ có thể thu được khi xử lý bằng các chất làm khô đặc biệt.

Rượu biến chất dùng làm chất đốt trong bếp cồn và bếp du lịch. Trong thời gian gần đây nó còn được dùng làm nhiên

(1) Phương pháp hoàn thiện nhất để sản xuất etanol là tổng hợp nó từ eten (etilen), bằng cách cộng hợp với nước khi có mặt xúc tác.

(Chú thích của bản dịch tiếng Nga)

liệu tên lửa. Thực ra trong những buổi cắm trại, propan được cung cấp trong các bình thép nhỏ đã dần dần loại trừ được rượu.

Cũng không ít mưu đồ muốn chế tạo cái gọi là « rượu khô ». Thông thường, các mặt hàng của rượu khô này lại hoàn toàn không chứa rượu. Ta cũng có thể chuyển rượu sang trạng thái nửa rắn bằng cách hòa tan khi khuấy khoảng 5g vỏ bào xà phòng trong 20ml rượu biến chất. Ta sẽ thu được một khối đông tụ có thể cắt thành miếng. Cũng như rượu lỏng, nó cháy với ngọn lửa xanh da trời nhạt.

Điều chế etanal

Khi oxi hóa etanol tạo thành etanal (aldehyt axêtic) và tiếp đó axit etanoic (axit axetic). Những chất oxi hóa mạnh chuyển hóa ngay etanal thành axit axetic. Oxi hóa bằng oxi không khí dưới ảnh hưởng của các vi khuẩn. Chúng ta dễ dàng tin vào điều đó, nếu như pha hơi loãng rượu và để một thời gian trong một tách hở, sau đó thử phản ứng trên giấy quỳ. Để sản xuất dấm ăn, cho tới nay người ta vẫn dùng cách lên men rượu hay rượu nho loại rẻ tiền. Muốn vậy, trong khi cung cấp không khí thật mạnh người ta cứ cho dung dịch rượu qua mạt cưa của gỗ dẻ gai. Dấm ăn mang bán chứa 5% hoặc 10% axit hoặc chất lỏng gọi là « tinh dấm » chứa 40% axit axetic. Đối với đa số các thí nghiệm, hàm lượng như vậy là đủ. Chỉ có trong một số trường hợp, cần đến axit axetic khan (kết tinh được) nằm trong số các chất độc. Có thể mua axit này ở các hiệu thuốc hoặc cửa hàng bán hóa chất tinh khiết. Ở 16,6°C nó đã đông lại thành tinh thể, giống như băng. Người ta sản xuất axit axetic bằng cách tổng hợp từ etin qua etanal.

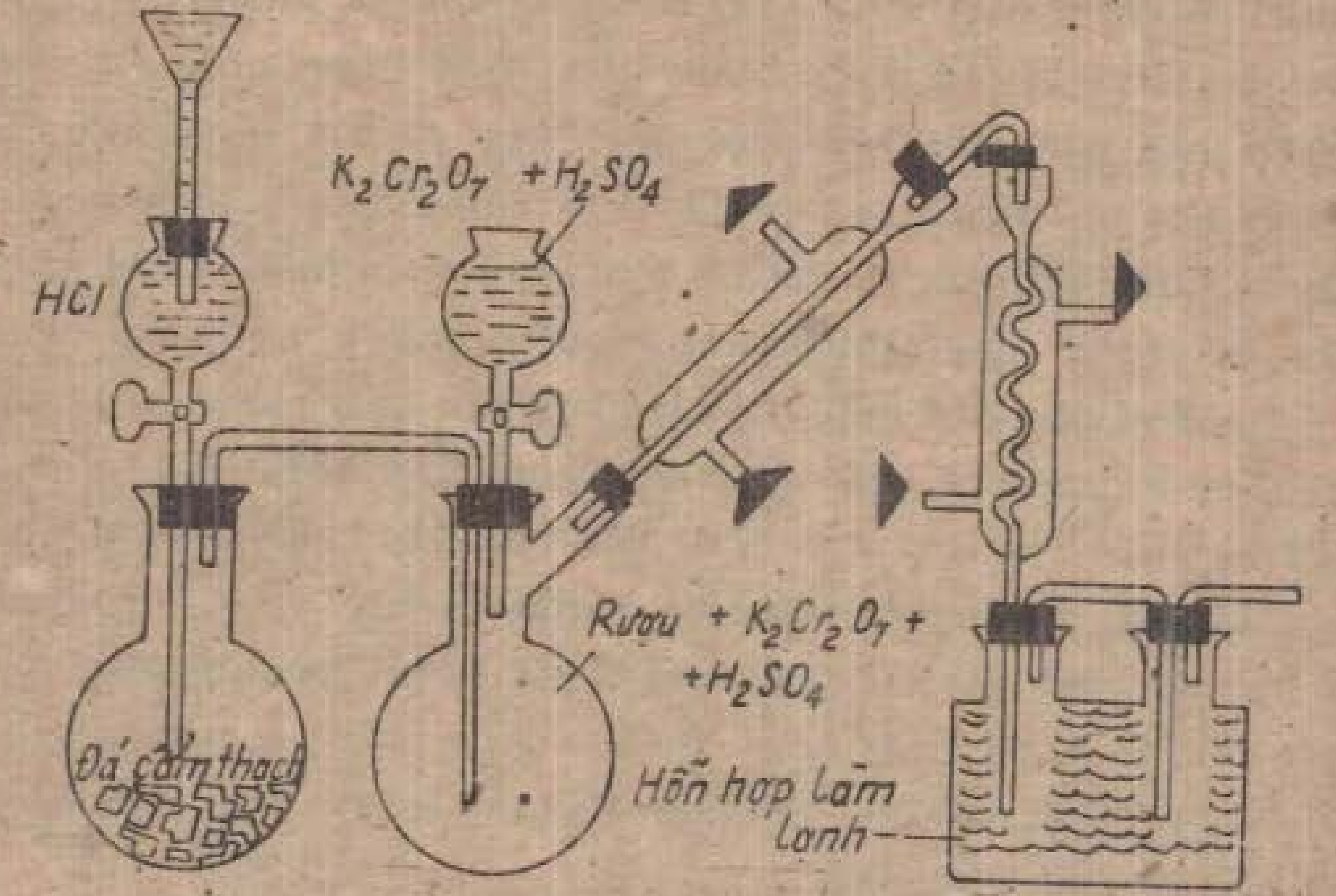
Etanal — mà chúng ta nhắc đến không phải là một lần — hoặc aldehit axetic là sản phẩm trung gian quan trọng nhất của công nghiệp hóa học, dựa trên việc sử dụng cacbua canxi. Có thể chuyển hóa nó thành axit axêtic, rượu hoặc thành butadien — chất ban đầu để sản xuất cao su tổng hợp. Bản thân etanal được điều chế trong công nghiệp bằng cách cộng hợp nước vào etin. Ở Cộng hòa dân chủ Đức, tại Liên hợp sản xuất cao su tổng hợp butadien ở Schopau, quá trình này được thực hiện trong những thiết bị phản ứng lớn hoạt động liên tục. Bản chất của quá trình là ở chỗ etin được đưa vào axit sunfuic loãng, nóng, trong đó có hòa tan chất xúc tác là muối thủy ngân hay những chất khác [1]. Vì muối thủy ngân rất độc, nên chúng ta sẽ không tự tổng hợp etanal từ etin. Ta chọn phương pháp đơn giản hơn: oxi hóa cẩn thận etanol.

Đổ vào ống nghiệm 2ml rượu (rượu biến chất) và thêm 5ml axit sunfuric 20% và 3g kali bicromat nghiền mịn. Sau đó nhanh chóng đậy ống nghiệm bằng nút cao su có lắp sẵn một ống thủy tinh uốn cong. Đun hỗn hợp đến khi sôi trên một ngọn lửa nhỏ và cho hơi thoát ra đi qua nước đá. Etanal tạo thành hòa tan trong nước và có thể phát hiện ra nó nhờ phản ứng xác định alkanal đã nói trên. Ngoài ra, dung dịch thể hiện phản ứng axit vì quá trình oxi hóa dễ dàng tiếp tục, tạo thành axit axetic.

Để thu được etanal với lượng lớn và tinh khiết hơn, ta lắp một dụng cụ phức tạp hơn, theo đúng như hình vẽ. Nhưng thí nghiệm này chỉ có thể thực hiện trong nhóm hoặc có mặt một độc giả giàu kinh nghiệm. Etanal độc và rất dễ bay hơi.

---

(1) Phản ứng này do nhà bác học Nga M.G.Kočotrerov tìm ra vào năm 1881. *(Chú thích của bản dịch tiếng Nga)*



Phần bên trái của bộ dụng cụ dùng để cho khí cacbonic (dioxit cacbon) đi qua. Dùng khí này để đuổi hết etanal ra khỏi khoảng không gian phản ứng, trước khi nó bị hóa tiếp thành axit axetic. Cho vào bình những cục đá cẩm thạch (đá vôi) và nhỏ xuống từng giọt axit clohidric loãng. Muốn vậy, cần một phễu nhỏ giọt có đuôi dài (trên 25cm). Cũng có thể nối ống thủy tinh với phễu nhỏ giọt thường nhờ một đoạn ống cao su. Ống này lúc nào cũng phải đầy axit để khí cacbonic có thể thắng được trở lực dư của các bộ phận tiếp sau mà không đi theo hướng ngược lại [1]. Trên hình vẽ đã chỉ ra cách bảo đảm san bằng được áp suất trong dụng cụ tách khí.

---

[1] Có thể dùng phễu nhỏ giọt không có đuôi dài. Trong trường hợp này qua nút đậy bình đựng đá cẩm thạch phải lắp một ống thủy tinh ngắn nữa. Lắp một ống giống như vậy vào nút đậy trên phễu nhỏ giọt, và nối 2 ống bằng một đoạn ống cao su. Dùng bình Kipp còn thuận tiện hơn nữa. (*Chú thích của bản dịch tiếng Nga*).

Đổ 20ml rượu cồn vào một bình khác dùng làm bình phản ứng (bình cầu đáy tròn dung tích 250ml). Sau đó hòa tan 40g kali hoặc natri bicromat nghiền nhỏ (chất độc !) vào 100ml axit sunfuric loãng (thêm 20ml axit sunfuric đậm đặc vào 80ml nước). Do axit có tỷ trọng cao hơn, nên nhất thiết phải đổ axit sunfuric vào nước chứ không được làm ngược lại. Axit phải luôn thêm rất từ từ và mang kính bảo vệ. Tuyệt đối không được đổ nước vào axit sunfuric !

Cho 1/3 dung dịch vừa điều chế vào bình phản ứng; phần còn lại cho vào phễu nhỏ giọt nối với bình phản ứng. Lắp vào bình này một ống dẫn, nối vào bộ phận tách khí cacbonic. Một đầu của ống này phải nhúng chìm trong chất lỏng (của bình phản ứng).

Cuối cùng, phải lưu ý đặc biệt đến hệ thống làm lạnh. Hơi rượu và axit axetic cần ngưng tụ trong ống lắp nghiêng ở phía trên bình phản ứng. Tốt nhất là làm lạnh ống này nhờ ống xoắn bằng chì bao quanh, có nước chảy qua. Cùng lắm thì cũng có thể không làm lạnh, nhưng như thế ta sẽ thu được sản phẩm bẩn hơn. Để ngưng tụ etanal ở 20,2°C đã sôi, chúng ta dùng sinh hàn thẳng. Tất nhiên, sinh hàn xoắn, sinh hàn bầu hoặc sinh hàn làm lạnh bên trong càng có hiệu quả hơn. Nhưng dù sao thì cũng không lấy sinh hàn Libic quá ngắn. Trong bất cứ trường hợp nào nước làm lạnh cũng phải rất lạnh. Nước lấy từ ống dẫn nước chỉ dùng được vào mùa đông. Vào những thời gian khác trong năm, có thể dùng nước lạnh từ một bể lớn đặt ở vị trí đủ cao. Dụng cụ hứng là hai ống nghiệm nối với nhau, được làm lạnh bằng cách nhúng trong hỗn hợp làm lạnh gồm 1 phần nước đá nghiền và một phần muối ăn. Mặc dù đã áp dụng mọi biện pháp ngăn ngừa, hơi etanal vẫn bị bay hơi một phần.

Vì etanal có mùi khó ngửi và độc nên cần làm thí nghiệm trong tủ hút hoặc ngoài trời.

Và bây giờ, sau khi đã lắp xong dụng cụ, chúng ta mới bắt đầu thí nghiệm. Đầu tiên ta kiểm tra lại hoạt động của bộ phận tách khí bằng cách cho một lượng nhỏ axit clohidric lên đá cẩm thạch. Lúc đó, lập tức toàn bộ dụng cụ sẽ đầy khí cacbonic. Nếu chắc chắn nó sẽ đi sang bình phản ứng và không phát hiện thấy một chỗ hở nào, thì chúng ta bắt tay vào điều chế etanal. Ngừng tách khí. Cho hệ thống làm lạnh hoạt động và đun sôi các chất trong bình phản ứng. Vì quá trình oxi hóa rượu tách nhiệt nên có thể bỏ đèn đi. Sau đó lại thêm dần axit clohidric để trong suốt thời gian này một dòng khí cacbonic vừa phải đi qua hỗn hợp phản ứng. Đồng thời cho dung dịch bicromat từ phễu nhỏ giọt chảy thật chậm vào bình phản ứng.

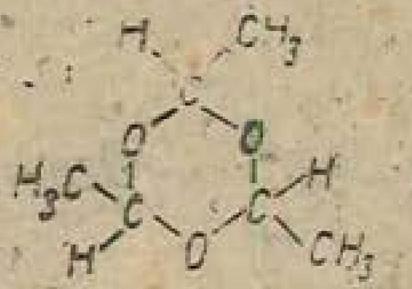
Sau khi phản ứng kết thúc, mỗi ống nghiệm để hứng chứa một vài mililit etanal gần như tinh khiết. Lấy bông đậy ống nghiệm và cất ở nơi lạnh để làm những thí nghiệm sau. Giữ lâu etanal rất nguy hiểm vì nó bay hơi quá dễ dàng và đựng trong bình thủy tinh có nút nhám, nó có thể làm bật tung nút rất mạnh. Khi bán etanal, nó phải chứa trong những ampun thủy tinh dày, hàn kín.

Thí nghiệm với etanal

Ngoài những phản ứng định tính đã nói trên, chúng ta có thể làm một số thí nghiệm với lượng nhỏ etanal.

Dùng đũa thủy tinh, thêm (đeo kính bảo vệ và đứng cách xa) một giọt axit sunfuric vào ống nghiệm đựng 1—2 ml etanal. Một phản ứng mãnh liệt bắt đầu. Khi vừa nguội, ta pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng nước và lắc ống nghiệm. Chất lỏng tách ra,

khác với etanal, không hòa tan trong nước và [illegible] sôi ở 120°C. Nó tạo ra do sự kết hợp 3 phân tử etanal khép vòng.



Polime này của etanal gọi là paraldehit. Khi chưng cất với axit loãng, nó lại chuyển thành etanal. Paraldehit trong y tế dùng làm thuốc ngủ.

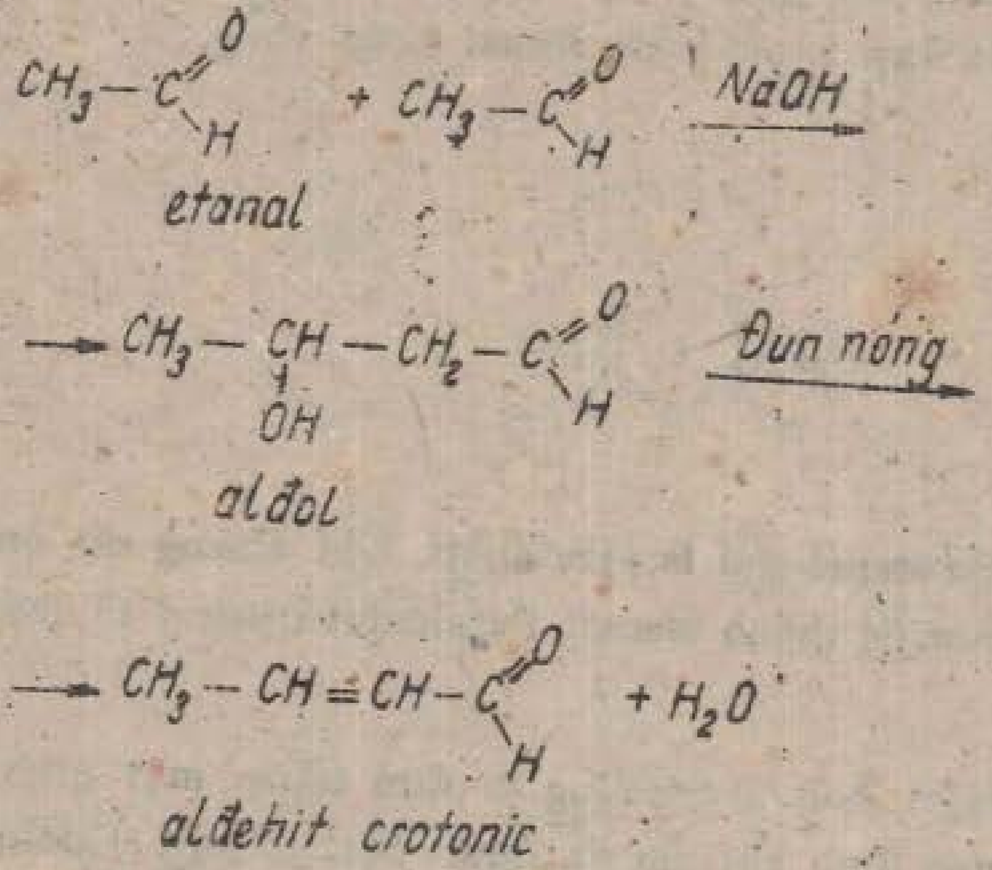
Trong thí nghiệm sau đây, chúng ta đun nóng một lượng nhỏ etanal với dung dịch xút ăn da đậm đặc. «Nhựa aldehit» màu vàng tách ra. Nó cũng tạo thành do sự cộng hợp các phân tử etanal với nhau. Nhưng khác với paraldehit, phân tử của nhựa này được tạo ra từ một số lớn các phân tử etanal.

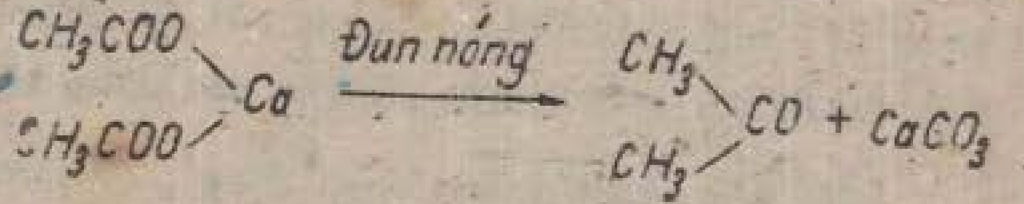
Một sản phẩm trùng hợp dạng rắn nữa là metaldehit tạo thành khi clorua hidro ở thể khí tác dụng với etanal ở nhiệt độ thấp. Trước đây, nó được dùng làm nhiên liệu rắn («rượu khô»).

Pha loãng khoảng 0,5ml bằng 2ml nước. Thêm 1ml dung dịch kiềm hoặc sôđa loãng và đun trong vài phút. Chúng ta sẽ nhận ra mùi rất hắc của aldehit crotonic (làm thí nghiệm trong tủ hút hoặc ngoài trời).

Do sự cộng hợp hai phân tử etanal với nhau đầu tiên sẽ tạo thành aldol, là sản phẩm trung gian để điều chế butadien. Nó chứa đồng thời những nhóm định chức của alkanal và alkanol.

Tách nước, aldol chuyển hóa thành aldehit crotonic.





Dung môi trong đời sống và trong kỹ thuật

Ngày nay, trong bất cứ nhà nào cũng có thể tìm thấy một dung môi hữu cơ. Ai mà chẳng từng tẩy một vết mỡ hoặc nhựa dây vào quần áo? Tất cả các loại sơn, nhiều loại keo, như keo cao su cũng chứa các dung môi khác nhau. Tùy theo mùi, có thể nói được đã dùng chất gì trong hỗn hợp dung môi này.

Hầu như bất cứ ngành sản xuất nào cũng cần đến những dung môi hữu cơ. Nhờ dung môi, đã chiết được dầu mỡ từ thực vật. Sản xuất chất dẻo, công nghiệp dệt và sơn màu cần một lượng lớn dung môi. Cũng cần phải kể đến ngành sản xuất dược phẩm và mỹ phẩm cũng như nhiều ngành kinh tế khác.

Chắc chắn là chúng ta đã từng gặp những loại dung môi chủ yếu như xăng và rượu. Có nhiều yếu tố đánh giá vai trò của dung môi. Tất nhiên, điều quan trọng trước hết là chất nào hòa tan tốt trong dung môi. Chẳng hạn, nhiều loại nhựa, dược phẩm và mỹ phẩm hòa tan nhiều trong rượu, nhưng mỡ và parafin tan trong rượu rất tồi. Ngoài ra, khi so sánh các dung môi, độ bắt cháy, nhiệt độ sôi, độ độc và không phải đứng cuối cùng, giá thành đóng một vai trò đáng kể.

Chúng ta hãy tiến hành những thí nghiệm sau đây với một số hợp chất, thường rất hay dùng làm dung môi.

Tetraclometan — một dung môi không cháy

Nếu như tất cả bốn nguyên tử hidro trong metan đều bị thay thế bằng clo thì sẽ thu được tetraclometan (tetraclorua cacbon). Tetraclometan là một chất lỏng sôi ở 76°C, có tỷ trọng 1,593g/cm³ Như vậy nó nặng hơn nước nhiều và không hòa trộn được với nước. Tetraclometan hòa tan rất tốt nhựa, dầu mỡ, v.v. và có ưu điểm lớn so với các dung môi khác: nó không cháy. Ngược lại nữa! Hơi của nó nặng đè xuống ngọn lửa, nhờ vậy, người ta dùng nó làm chất dập tắt đám cháy.

Đổ vào trong cốc một ít xăng, rượu hoặc axeton và đốt chất lỏng này ngoài trời. Nếu bây giờ thêm vài mililit tetraclometan thì ngọn lửa sẽ tắt. Nên lưu ý là khi dùng tetraclometan để dập tắt, có thể tạo ra một chất khí rất độc là photgen $COCl_2$. Vì thế trong những gian phòng kín, nếu dùng chất này để dập tắt ngọn lửa chỉ khi có sự phòng ngừa thích hợp. Gần đây, những chất dập lửa chứa tetraclometan không được sử dụng nữa. Thay vào đó, hiện nay người ta dùng các dẫn xuất hỗn tạp chứa brom, flo hoặc clo của hidrocacbon.

— Trong thí nghiệm sau đây, trộn 2ml tetraclometan với 1,5g bột kẽm. Đó là loại bột rất mịn, thu được khi ngưng tụ hơi kẽm. Cho vào hỗn hợp cũng chừng ấy manhezi đã nung hoặc oxit kẽm để tạo thành khối bột nhão có độ nhớt trung bình. Để khối bột nhão này lên một tấm sắt nhỏ hoặc trong chén bằng sắt và đốt nóng ngoài trời bằng ngọn lửa hở lên 200°C. Một phản ứng rất mạnh bắt đầu, làm nhiệt độ hỗn hợp tăng tên đến 1000°C. Một làn khói dày đặc bốc lên. Tetraclometan và kẽm phản ứng với nhau, tạo thành kẽm clorua.

$$2\,Zn + CCl_4 \rightarrow 2\,ZnCl_2 + C$$

Ở nhiệt độ cao, kẽm clorua bị bay hơi ; hút nước từ không khí tạo thành sương mù.

Những kim loại khác, nhất là sắt cũng phản ứng chậm với tetraclometan. Cho nên nó có khả năng ăn mòn và không thể dùng làm dung môi cho sơn kim loại và dùng vào mục đích tương tự.

Tetraclometan tương đối độc. Hít vào hơi của nó, dù lượng nhỏ cũng có tác dụng gây mê và nếu lượng lớn hoặc khi bị nhiễm độc mãn tính sẽ bị thương tổn nặng ở gan. Vì thế khi làm việc với tetraclometan phải cẩn thận. Phải thông gió để loại trừ sự tích tụ hơi tetraclometan trong không khí.

Propanon hòa tan mỡ

Một đại diện quan trọng nữa của nhóm dung môi là propanon (axeton).

Khi chưng khô gỗ ta thu được muối canxi của axit axetic — « bột dấm gỗ màu xám ». Ai chưa làm thí nghiệm này cũng dễ dàng thu được muối đó bằng cách trung hòa dịch axit axetic loãng (dấm ăn) bằng canxi cacbonat hoặc hidroxit.

Để thu được axeton, chúng ta cho vài gam bột dấm gỗ vào ống nghiệm bằng thủy tinh chịu nhiệt. Đậy ống nghiệm bằng nút cao su, có lỗ lắp ống thủy tinh uốn cong. Làm lạnh ống này bằng sinh hàn xoắn bằng chì. Có thể dùng ống nghiệm nhúng trong nước đá để hứng. Vì sản phẩm dễ cháy nên ống dẫn không được ngắn quá, để khoảng cách giữa ngọn lửa và ống hứng thật xa nhau. Cần lưu ý rằng chỉ có thể tiến hành thí nghiệm trong tủ hút hoặc ngoài trời.

Đun mạnh ống nghiệm đựng bột bằng đèn Bunsen. Hơi tách ra được ngưng tụ trong ống hứng, thành chất lỏng linh động, tùy theo mức độ tinh khiết của muối ban đầu mà nó có màu từ vàng đến nâu. Chất lỏng này chủ yếu gồm axeton, dùng làm dung môi cho chất béo:

$$(CH_3COO)_2Ca \xrightarrow[\text{đun nóng}]{} (CH_3)_2CO + CaCO_3$$

Có thể dễ dàng nhận ra tính chất ưu việt của dung môi này, ta hòa tan một lượng nhỏ mỡ, sáp, sơn và các chất hữu cơ khác. Nhiều chất dẻo cũng hòa tan trong axeton hay ít ra cũng trương trong đó. Hãy thử hòa tan trong axeton một cục xenluloit, polistiren hoặc một chất dẻo khác. Có thể nói rằng nó là một dung môi rất tốt, hơn nữa khác với tetraclometan, nó không gây ăn mòn [illegible] nhưng nó lại rất dễ cháy. Để thấy được điều này, ta hãy đổ một ít axeton vào cốc và đốt bằng cách đưa ngọn lửa lại gần.

Ở trạng thái tinh khiết, axeton (propanon) là một chất lỏng không màu, sôi ngay ở 56,2°C, có mùi đặc trưng, nhưng không dễ chịu lắm. Trước đây phần lớn axeton thu được khi chưng khô bột dấm gỗ màu xám, nhưng ngày nay người ta sản xuất

nó bằng các phương pháp khác nhau, trong số đó có phương pháp cho hơi của axit trên xúc tác, bằng cách oxi hóa rượu izo-propilic và lên men tinh bột nhờ chủng vi khuẩn thích hợp. Trong những năm gần đây, người ta sản xuất axe·on đồng thời với phenol bằng đường vòng qua giai đoạn tạo thành cumol từ khí trong sản xuất hóa dầu.

Về cấu tạo hóa học, axeton — đại diện đơn giản nhất của *alkanon (xêtôn)*, họ hàng với alkanal (aldehit). Đồng thời trong khi alkanal, thí dụ metanal và etanal, chứa nhóm $C = O$ ở cuối phân tử, thì ở alkanon, nhóm này lại ở «bên trong» nghĩa là không ở đầu mạch nguyên tử cacbon. Alkanon thể hiện tính không no ở mức độ thấp hơn alkanal; cho nên không phát hiện được nhờ các phản ứng định tính đặc trưng cho các alkanal (kiểm tra lại!).

Và cuối cùng là ete

Để kết luận, chúng ta hãy xem xét ete, ngoài việc dùng trong y học làm thuốc mê, là một dung môi tuyệt vời cho các chất béo và nhiều chất khác.

Nói đúng ra, có những *ete* khác nhau, cũng giống như alkanal và alkanon, tạo thành một nhóm các hợp chất có những tính chất giống nhau. Ete thường gọi chính xác là dietilete. Nó tạo thành từ hai phân tử etanol, mất đi một nước, nhờ axit sunfuric đậm đặc:

$$2CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3CH_2)_2O + H_2O$$

Ta hãy điều chế một ít ete. Đổ vào ống nghiệm 2 ml rượu cồn và 1,5 ml axit sunfuric đậm đặc. Đậy ống nghiệm bằng một nút có 2 lỗ. Một lỗ lắp phễu nhỏ giọt hay phễu thường nối với

ống thủy tinh qua đoạn ống cao su có kẹp. Lỗ thứ hai, nối vào ống nghiệm. Bộ phận làm lạnh hơi giống như trong mục điều chế etanal. Ống hứng cần làm lạnh bằng nước đá, vì ngay ở 34,6°C, ete đã sôi rồi. Vì ete rất dễ bắt cháy, sinh hàn phải thật dài (không dưới 80cm) để giữa nguồn lửa và ống hứng có khoảng cách đủ lớn. Vì nguyên nhân này phải làm thí nghiệm xa những vật dễ cháy, hoặc ở ngoài trời, trong tủ hút. Đổ vào phễu khoảng 5ml rượu còn nữa và đun ống nghiệm rất cẩn thận trên tấm lưới amian, bằng đèn Bunsen nhiệt độ dưới 140°C [1]. Chất cất ra rất dễ bay hơi được ngưng tụ trong ống hứng và trong trường hợp không đủ, chúng ta sẽ ngửi thấy mùi ete. Từ từ mở kẹp và thêm dần dần cồn từng lượng nhỏ một. Càng về cuối phản ứng axit sunfuric càng bị pha loãng bằng nước tạo thành và vì vậy ngừng sinh ra ete. Cất loại rượu.

Nếu thực hiện thí nghiệm một cách cẩn thận thì chúng ta sẽ thu được vào khoảng 4ml chất lỏng linh động, trong suốt, chủ yếu gồm ete. Nếu nhỏ vài giọt chất này lên ngón tay, sẽ thấy mát lạnh. Đó là vì ete bay hơi nhanh, và nhiệt bay hơi lấy từ môi trường xung quanh.

Tại các xí nghiệp hóa chất và bệnh viện, khi làm việc với ete thường xảy ra nổ mạnh. Khi tiếp xúc lâu với oxi của không

---

(1) Nhiệt độ này không được quá 145°C vì ở nhiệt độ cao hơn (khoảng 170°C) tạo thành eten. Thậm chí khi làm việc với lượng ete nhỏ cũng phải lưu ý đến tính dễ cháy. Nên thay thế đèn bằng bếp điện kín hoặc giữa nguồn nhiệt và ống hứng đặt một tấm bảo vệ. Khi dùng phễu nhỏ giọt cần bôi dầu mỡ trước và thử lại van. Ống hứng tốt nhất là lấy ống nghiệm có nhánh nối với sinh hàn qua nhánh lắp thêm dây cao su để tăng khoảng cách giữa hơi ete thoát ra và nguồn nhiệt. Tốt hơn nữa là làm lạnh ống hứng bằng hỗn hợp đá với muối. (Chú thích của bản dịch tiếng Nga).

khí và dưới ảnh hưởng của ánh sáng mặt trời, trong ete sẽ hình thành các peoxit dễ nổ. Cho nên tuyệt đối không cất giữ ete số lượng lớn. Trong cuốn sách này chúng ta sẽ không làm thí nghiệm nào với ete. Ta chỉ cần ete trong hỗn hợp với 2 phần rượu, làm dung môi cho colodion. Vì vậy nên pha ngay phần ete này với 2 phần rượu và chỉ bảo quản nó dưới dạng hỗn hợp an toàn này trong những chai lọ thật kín bằng thủy tinh sẫm màu.

Thở lâu phải hơi ete sẽ bị ngất. Năm 1846 lần đầu tiên Ocson và Moocton dùng nó để gây mê [1]. Ete tinh chế cẩn thận hiện vẫn được dùng vào mục đích này. Nhưng có thể hy vọng rằng, độc giả của cuốn sách này sẽ tin vào điều đó và tất nhiên sẽ không tiến hành những thí nghiệm riêng nguy hiểm, thiếu trách nhiệm và bị cấm, liên quan đến chất gây mê.

Đọc xong chương này, dành cho dung môi, cần nhấn mạnh rằng trong những chương sau, chúng ta vẫn sẽ làm quen với những dung môi quan trọng khác, chẳng hạn với benzen và các este hòa tan rất tốt sơn và chất dẻo.

Những dẫn xuất của benzen

Bộ xương cacbon của những hợp chất hữu cơ mà cho tới nay chúng ta nghiên cứu là những mạch thẳng hoặc phân nhánh. Nhà hóa học Đức August Kekule lần đầu tiên đã phát hiện ra phân tử của nhiều chất hữu cơ được cấu tạo theo kiểu vòng. Hợp chất vòng quan trọng nhất của cacbon là benzen chứa với lượng 1—2% trong nhựa than đá, và cũng từ đó, người ta lấy ra benzen.

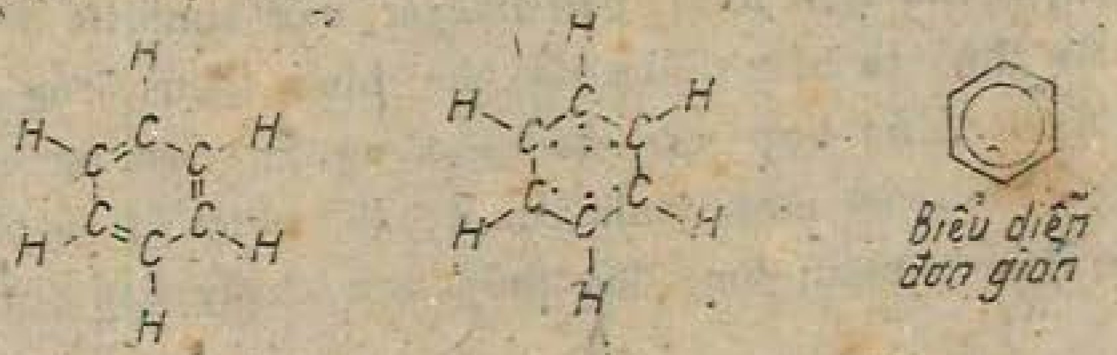
---

(1) Từ năm 1842, lần đầu tiên Long (Mỹ) đã dùng ete vào mục đích này trong khi giải phẫu, nhưng thí nghiệm không được công bố (Chú thích của bản dịch tiếng Nga).

Benzen là chất lỏng không màu, sôi ở 80,2°C và bị đông đặc ở 5,5°C. Đối với những ai cất giữ các hóa chất của mình ở trong gian phòng không sưởi ấm, thì sự đông đặc của benzen báo hiệu rằng đã đến lúc phải tìm một nơi ấm áp hơn cho các chai lọ đựng dung dịch nước, để chúng khỏi bị vỡ khi nước bắt đầu đông.

Benzen rất dễ cháy! Nhỏ vài giọt benzen lên kính đồng hồ và cẩn thận đưa vào một que diêm đang cháy. Benzen sẽ bùng cháy trước khi ngọn lửa tiếp xúc với chất lỏng. Nó cháy với ngọn lửa đen nhiều muội, chứng tỏ hàm lượng cacbon cao. Công thức nguyên của benzen là C_6H_6. Như vậy tỷ lệ giữa cacbon và hiđro trong benzen cũng như trong etin. Quả vậy, benzen tạo thành từ 3 phân tử etin khi cho đi qua sắt nóng đỏ hoặc ống thạch anh nóng đỏ. Chúng ta tuyệt đối không tự mình làm thí nghiệm này vì nổ xảy ra khi không khí lọt vào ống rất nguy hiểm.

Mặc dù benzen và etin giống nhau về thành phần nhưng tính chất hóa học của chúng lại khác hoàn toàn. Dùng nước brom hoặc thuốc thử Bayer (xem phần trước) chúng ta sẽ chứng minh được rằng benzen không tham gia phản ứng đặc trưng cho các hợp chất không no. Rõ ràng nó phải có cấu tạo đặc biệt. Kekule đề nghị một công thức cho benzen chứa 3 liên kết kép trong vòng sáu. Nhưng theo những giả thuyết mới thì sở dĩ cấu tạo của benzen bền là vì các điện tử hóa trị « dư », như thấy trong hình vẽ, nằm ở giữa sẽ thuộc về toàn bộ vòng, tạo thành « đám mây điện tử » duy nhất.



Các dẫn xuất của benzen, mà hiện nay chúng ta đã biết đến vài nghìn, tạo thành khi đưa vào vòng benzen những nhóm chức, cũng như do sự cộng hợp vào vòng benzen những vòng phụ hoặc mạch nhánh cacbon. Trong những thí nghiệm sau, ta sẽ điều chế và nghiên cứu một vài dẫn xuất của benzen đơn giản nhất đồng thời cũng quan trọng nhất trong kỹ thuật.

Nitrobenzen từ benzen

Khác với hidrocácbon mạch hở, rất khó đưa vào nhóm nitro NO_2, thì những *hidrocacbon vòng thơm* lại khá dễ dàng.

Để điều chế nitrobenzen, đầu tiên chúng ta cần 15ml benzen, 20ml axit sunfuric đậm đặc và 15ml axit nitric đậm đặc; và cuối thí nghiệm, nước và xút ăn da. Benzen rất độc, không được hít vào hơi của nó.

Trước hết ta hãy chuẩn bị dụng cụ cần thiết. Lấy một bình Eclenmeyer dung tích 125ml có nút cao su đục lỗ, lắp một ống thủy tinh không mỏng quá, dài khoảng 50cm. Chúng ta cũng cần một phễu chiết (dung tích 150ml), chậu cách thủy, nhiệt kế có chia độ đến 100°C. Chuẩn bị 2 chiếc xoong, một chiếc đựng nước đá và một chiếc đựng nước đun nóng đến 60°C.

Do hỗn hợp phản ứng có thể bắn vào mắt, nên thí nghiệm này cũng như khi làm việc với axit đậm đặc nói chung, phải luôn luôn đeo kính bảo hiểm.

Đầu tiên cho vào bình Eclenmeyer axit sunfuric đặc, sau đó, rất cẩn thận và luôn luôn lắc nhẹ bình, thêm từng lượng nhỏ axit nitric. Hỗn hợp *nitro hóa* sẽ nóng lên. Làm nguội bằng cách nhúng bình vào nước lạnh. Sau đó, lắp nhiệt kế và bắt đầu thêm cẩn thận benzen, dùng đũa thủy tinh khuấy liên tục chất

lỏng trong bình. Nhiệt độ không để vượt quá 50–60°C. Nếu nhiệt độ tăng cao thì phải nhúng bình trong nước đá trước khi thêm lượng benzen sau. Khi đã cho hết benzen vào bình, giữ bình có ống thủy tinh thẳng đứng một lúc trong chậu cách thủy chứa nước ấm – nhiệt độ 50 đến 60°C và thêm nước ấm nếu cần.

Sau đó ta chuyển khối phản ứng trong bình cầu sang phễu chiết. Ta sẽ thấy hai lớp: lớp trên chứa nitrobenzen, và lớp dưới chứa lượng dư của hỗn hợp nitro hóa. Tách bỏ hỗn hợp axit này, thêm vào phễu chiết khoảng 30ml nước, lắc mạnh và tách lấy nitrobenzen mà lúc này do có tỷ trọng lớn hơn, tạo thành lớp dưới. Để tiếp tục làm sạch, cần rửa bằng dung dịch xút ăn da rất loãng và cuối cùng bằng nước một lần nữa.

Nitrobenzen là chất lỏng màu vàng nhạt, nhiệt độ sôi 210°C, tỷ trọng 1,203 g/cm³ ở 20°C. Nếu trong thời gian thí nghiệm, ta tăng nhiệt độ thì nitrobenzen sẽ có màu đậm hơn do tạp chất dinitrobenzen. Nitrobenzen rất độc (1). Cũng cần tránh thở phải hơi độc với mùi hạnh nhân đắng đặc trưng. Mặc dù mùi thơm ấy là cần thiết trong ngành sản xuất nước hoa, người ta vẫn nghiêm cấm sử dụng nó vì quá độc. Thường với mục đích này, người ta dùng benzaldehit không nguy hiểm cũng có mùi như vậy.

Anilin — thủy tổ của chất màu

Nitrobenzen đối với chúng ta — cũng như đối với công nghiệp hóa chất — chỉ là sản phẩm trung gian. Chúng ta hãy đi

---

(1) Khi nitrobenzen dây vào tay, cần rửa chỗ bị « bỏng » bằng rượu, và sau đó bằng nước nóng với xà phòng.

(Chú thích của bản dịch tiếng Nga)

xa hơn và từ nó, bằng cách khử sẽ điều chế anilin : thủy tổ của chất màu [1].

aminobenzen
(anilin)

Để thu được nhóm amin NH_2, ta cần phải thay thế oxi trong nhóm nitro bằng hidro. Trong công nghiệp, người ta thường khử nitrobenzen ở pha khí bằng cách cho hơi của nó pha trộn với hidro trên xúc tác đồng. Nhưng khi làm việc với một lượng nhỏ, ta nên dùng phương pháp [illegible] hơn, trong đó, việc khử được thực hiện ở pha lỏng bằng hidro mới sinh — tiếng la tinh gọi là insitu nascendi. Muốn vậy, ta phải điều chế hidro bằng tác dụng của axit clohidric lên mạt sắt hoặc tốt hơn lên kẽm hoặc thiếc dạng hạt.

Thí nghiệm được tiến hành như sau : cho 10g nitrobenzen và 15g mạt sắt hay bột kẽm vào bình Erlenmayer, giống như loại dùng để điều chế nitrobenzen. Đầu tiên thêm 5ml axit clohidric đậm đặc và đậy bình bằng nút, có lắp một ống thủy tinh thẳng đứng. Khi lắc nhẹ, phản ứng mãnh liệt sẽ bắt đầu. Bình bị nóng lên cần làm nguội bằng nước lạnh vừa phải, sao cho phản ứng

---

(1) Phản ứng này là phản ứng Zinin. Năm 1842 lần đầu tiên nhà hóa học Nga N. N. Zinin khử nitrobenzen thành anilin khi tác dụng với sunfit amon. (*Chú thích của bản dịch tiếng Nga*)

không bị ngừng hoàn toàn. Thỉnh thoảng mở nút ra và thêm 5 — 8 ml axit clohidric nữa. Khi đã thêm tổng cộng 50ml axit clohidric, chúng ta đợi đến khi phản ứng dịu xuống và trong tủ hút hoặc ngoài trời, ta cũng đun nóng bình với ống thủy tinh thẳng đứng ấy trên chậu cách thủy từ 30 phút đến 1 giờ.

Cuối cùng ta pha loãng hỗn hợp phản ứng bằng nước và để trung hòa axit, thêm dung dịch xôda thực phẩm (natri bicacbonat) tới phản ứng kiềm. Chuyển hỗn hợp vào cốc, đầu tiên đổ nước, sau đó đổ dung dịch nói trên. Chất lỏng màu nâu tách ra có mùi độc dáo. Đó là anilin, có thể tách riêng bằng cách gạn. Tốt hơn nữa, mặc dù cũng phiền phức hơn, nên tách bằng cách chưng cất nhờ hơi nước.

Chú ý! Anilin là một chất rất độc, cần phải bảo quản trong những bình kín với nhãn đề « Chất độc ». Khi làm việc với anilin, tránh hít vào hơi của nó. Tốt hơn hết là — cũng như với dietil ete — chỉ được bảo quản anilin dưới dạng dung dịch rượu loãng.

Anilin dùng làm nguyên liệu đầu để sản xuất các chất nhuộm hữu cơ tổng hợp. Đã từ rất lâu, Runge đã phát minh ra chất màu anilin đầu tiên, mà hiện nay, chúng vẫn còn được sử dụng để phát hiện anilin.

Trộn vài giọt anilin với 10 ml nước và thêm vào dung dịch vừa lọc vôi clorua. Sự chuyển thành màu tím là do tạo thành chất màu, mà cấu tạo của nó là một câu đố hiểm hóc ngay cả đối với các nhà hóa học của thế kỷ XX. Giữ anilin lại để làm thí nghiệm sau và có thể kết luận là đa số các chất màu của chúng ta ngày nay thu được không phải từ anilin mà từ các hợp chất khác.

Các đại diện khác của dãy thơm

Trong số những dẫn xuất của benzen chúng ta chỉ nhắc lại ở đây phenol, toluen và naphtalen. Phenol cũng được Runge phát hiện đầu tiên trong nhựa than đá. Đó là một chất thơm có nhóm hidroxil và do đó, giống như alkanol. Tuy nhiên, khác với alkanol ; phenol lại có phản ứng axit yếu và dễ dàng tác dụng với kiềm, tạo thành phenolat. Cho nên có thể hòa tan nó trong kiềm. Ta đã điều chế được một chất giống như nó là cresol khi chưng khô gỗ và bán cốc hóa than nâu. Có thể chứng minh điều này bằng cách cho dung dịch sắt (III) clorua vào nước chiết của nhựa gỗ hoặc nhựa than nâu và lớp nước dưới nhựa. Phenol và các chất giống như nó lúc đó sẽ cho màu từ xanh lam tới xanh tím. Thực vậy, màu đó có thể che dấu màu nâu đặc biệt của nước chiết của nhựa.

Phenol tinh khiết là một chất rắn, nóng chảy ở 40,8°C và sôi ở 182,2°C. Ở 16°C nó hòa tan trong 12 phần nước và dung dịch thu được làm giấy quỳ có màu đỏ (Kiểm tra lại !). Bản thân phenol cũng hòa tan một lượng nước nào đó và trở nên lỏng, thậm chí chỉ 50% nước hòa tan trong đó. Nếu chúng ta thêm nước vào phenol rắn thì đầu tiên thu được dung dịch lỏng của nước trong phenol và nếu tiếp tục thêm nước thì được dung dịch phenol trong nước.

Do tăng cường sản xuất chất dẻo nên phenol trở thành một trong những sản phẩm trung gian quan trọng nhất của công nghiệp hóa chất. Sản lượng của nó trên toàn thế giới hiện nay đạt gần 200.000 tấn mỗi năm. Ở Cộng hòa dân chủ Đức một lượng đáng kể phenol thu được khi bán cốc hóa than nâu. Ngoài ra, một lượng ngày càng lớn được sản xuất bằng con đường tổng hợp.

Khi đưa vào vòng benzen hai hoặc ba nhóm OH sẽ tạo thành phenol đa chức. Chúng là những chất khử mạnh và do đó được dùng làm chất hiện hình trong nhiếp ảnh như Lidroquinon chẳng hạn. Phenol có ba chức là pirogalol dễ hấp thụ oxi của không khí.

Toluen là dẫn xuất của benzen, trong đó một nguyên tử hidro được thay thế bằng nhóm metil. Chất lỏng này về các tính chất giống với benzen; nó được dùng làm dung môi cũng như để sản xuất chất nổ. Khi đưa vào ba nhóm nitro toluen chuyển thành trinitrotoluen, một trong những chất nổ mạnh nhất. Cresol tạo thành một lượng lớn khi bán cốc hóa cũng là một dẫn xuất của toluen chứa nhóm OH. Như vậy, chúng tương ứng với phenol.

Ta cũng nhắc lại cả naphtalen, một đại diện đơn giản nhất của hidrocacbon có nhiều vòng. Trong naphtalen, hai vòng benzen có chung hai nguyên tử cacbon. Các chất như vậy gọi là *hợp chất thơm ngưng tụ.*

Trong nhựa than đá chứa khoảng 64% naphtalen. Nó là những phiến nhỏ kết tinh óng ánh nóng chảy ở 80°C và sôi ở 218°C. Mặc dù vậy, naphtalen bay hơi nhanh ở ngay nhiệt độ phòng. Nếu để ra ngoài những tinh thể naphtalen một vài ngày, thì chúng ít đi rõ ràng và trong phòng xuất hiện mùi hắc của naphtalen. Trước đây, naphtalen có trong thành phần đa số các chất trừ mối mọt. Ngày nay, với mục đích này, người ta đã thay thế bằng những hợp chất khác có mùi dễ chịu hơn.

Trong công nghiệp, một lượng lớn axit phtalic được sản xuất từ naphtalen. Đó là nguyên liệu đầu để sản xuất các chất màu quý giá. Sau này, ta hãy tự điều chế một số chất màu.

Để kết luận, chúng ta hãy đưa thêm một thí dụ về các *hợp chất dị vòng.* Những chất chứa trong vòng không những chỉ các

nguyên tử cacbon, mà cả nguyên tử của các nguyên tố khác (một hoặc một số nguyên tử oxi, nitơ hoặc lưu huỳnh) gọi là hợp chất dị vòng. Những hợp chất tự nhiên quan trọng như indigo và morphin, cũng như các phân tử của một vài axit amin thuộc về nhóm các hợp chất hết sức rộng rãi này.

Chúng ta hãy xem xét furfurol. Phân tử của nó là một vòng năm gồm bốn nguyên tử cacbon và một nguyên tử oxi. Nhận định theo mạch nhánh, có thể nói rằng furfurol là một alkanal dị vòng.

Điều chế furfurol từ cám

Cho 50g cám vào một bình cầu đáy tròn hoặc một bình tam giác và trộn đều với 150 ml dung dịch axit sunfuric 10%. Cất từ bình ra khoảng 100ml chất lỏng, trong đó có chừng 1g furfurol hòa tan. Dùng ete hoặc tetraclometan chiết xuất nó ra từ dịch chưng cất và làm bay hơi dung môi hữu cơ trong tủ hút và tiến hành thêm hai phản ứng định tính đơn giản.

Trong thí nghiệm thứ nhất, thêm vài giọt axit clohidric và một ít anilin vào mẫu thử của dung dịch thu được. Ngay khi lạnh đã xuất hiện màu đỏ tươi.

Trong thí nghiệm tiếp sau, ta thêm axit clohidric và một số hạt florogluxin (tức phenol 3 chức) vào dung dịch nghiên cứu. Khi đun sôi sẽ xuất hiện màu đỏ anh đào.

Người ta cũng điều chế được furfurol khi đun sôi các loại đường như pentôza với axit loãng. Pentoza chứa trong cám, rơm, v.v. và có thể phát hiện ra nhờ các phương pháp đã nói trên.

Bằng một số (trong số 800.000 !) thí dụ, ta tạm thời kết thúc cuộc du lịch ngắn ngủi của chúng ta vào thế giới của các hợp chất hữu cơ. Trong những chương của tập 2, ta sẽ quay trở lại một số lĩnh vực quan trọng nhất của việc ứng dụng hóa học hữu cơ.